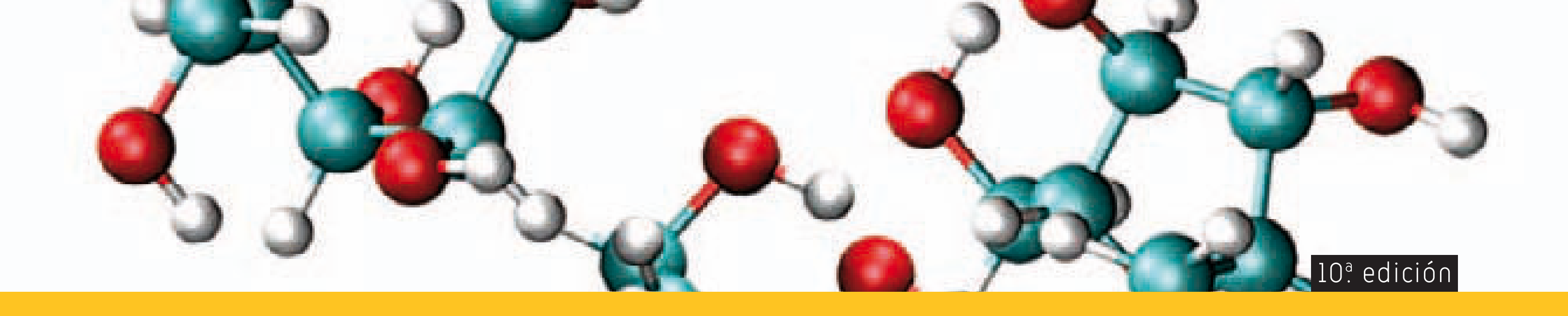


10ª edición

Química General

Petrucci
Herring
Madura
Bissonnette

PEARSON

QUÍMICA GENERAL

Principios y aplicaciones modernas

DÉCIMA EDICIÓN

QUÍMICA GENERAL

Principios y aplicaciones modernas

DÉCIMA EDICIÓN

Ralph H. Petrucci
California State University, San Bernardino

F. Geoffrey Herring
University of British Columbia

Jeffry D. Madura
Duquesne University

Carey Bissonnette
University of Waterloo

Traducción:
Concepción Pando García-Pumarino
Nerea Iza Cabo
Universidad Complutense de Madrid

Revisión Técnica:
Juan A. Rodríguez Renuncio
Universidad Complutense de Madrid

Prentice Hall
es un sello editorial de

Harlow, England • London • New York • Boston • San Francisco • Toronto • Sydney • Singapore • Hong Kong
Tokyo • Seoul • Taipei • New Delhi • Cape Town • Madrid • Mexico City • Amsterdam • Munich • Paris • Milan

Datos de catalogación bibliográfica

Ralph H. Petrucci, F. Geoffrey Herring, Jeffry D. Madura y Carey Bissonnette
Química General. Décima edición

PEARSON EDUCACIÓN, S. A., Madrid, 2011

ISBN: 978-84-8322-680-3

Materia: 54, Química

Formato: 215 × 270 mm Páginas: 1432

ISBN: 978-84-8322-680-3

Depósito Legal:

Equipo editorial:
Editor: Miguel Martín-Romo
Técnico editorial: Esther Martín

Equipo de producción:
Director: José A. Clares
Técnico: Irene Iriarte

Diseño de cubierta: COPIBOOK, S.L.

Fotografía cubierta: Fotolía

Composición: COPIBOOK, S. L.

Impreso por:

Impreso en España – *Printed in Spain*

Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

Prefacio a la versión española

De nuevo presentamos la traducción de esta obra, gracias a la excelente disposición del grupo editorial Pearson Educación, cuyo editor en España, D. Miguel Martín Romo no ha dudado en acometer la tarea de incluir en su catálogo en español esta décima edición de la *Química General* de *Petrucci, Herring, Madura y Bissonnette*. El libro ha mejorado su presentación y sus contenidos han sido ampliados y actualizados. Nosotros hemos disfrutado con el trabajo de traducción de esta excelente obra y nos hemos esmerado en la nueva versión española. En esta ocasión, hemos tenido la oportunidad de compartir comentarios y opiniones sobre el texto con un nutrido grupo de profesores de Química de diversas universidades iberoamericanas, participantes en la XV Olimpiada Iberoamericana de Química, celebrada en México en octubre de 2010. La colaboración y entusiasmo de todos ellos ha sido un verdadero estímulo para seguir trabajando y promoviendo la Química, cuidando, con la ayuda de esta obra, su imagen, su enseñanza, su presentación y su papel imprescindible en la sociedad. Nuestro más sincero agradecimiento a los profesores:

Dr. Oscar Varela, Profesor Titular Plenario de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (Argentina).

Dra. Stella M. Formica, Profesora de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Córdoba (Argentina).

Dr. Leonardo Guzmán Alegría, Profesor Emérito de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz (Bolivia).

Dr. José Luis Vila Castro, Profesor del Área de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz (Bolivia).

Dr. Juan Vargas Marín, Profesor de la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación (Chile).

Dra. Elia Soto Sanhueza, Profesora de la Universidad Arturo Prat de Santiago (Chile).

Dr. Dagoberto Cáceres Rojas, Profesor Honorario de la Universidad Nacional de Colombia.

Dr. José Muñoz Castillo, Profesor Honorario de la Universidad Nacional de Colombia.

Dr. Randall Syedd León, Profesor de la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional (Costa Rica)

M. Sc. Heilen Arce Rojas, Profesor de la Universidad de Costa Rica.

Ph. D. Cristian Saúl Campos Fernández, Profesor de la Universidad de Costa Rica.

Dra. Nilda Delgado Yanes, Profesora Auxiliar de la Universidad Pedagógica de La Habana (Cuba).

Dr. Arturo Panameño Castro, Profesor de la Escuela de Química de la Universidad de El Salvador.

Dra. María Antonia Dosal Gómez, Profesor Titular de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. Ramiro Eugenio Domínguez Danache, Profesor Titular de Fisicoquímica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. José Manuel Méndez Stivalet, Profesor Titular de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. José Camacho Gutiérrez, Profesor de la Universidad Simón Bolivar de Venezuela.

Dra. Amalia Torrealba Sanoja, Presidenta de la Asociación Venezolana de Olimpiadas de Química (AVOQUIM).

Resumen del Contenido

Contenido

Atención a... Discusiones sobre Mastering Chemistry™ (www.masteringchemistry.com)

Sobre los autores

Ralph H. Petrucci

Ralph Petrucci se graduó en Química en el Union College, Schenectady, NY, y obtuvo su doctorado en la Universidad de Wisconsin-Madison. Durante diez años se dedicó a la enseñanza, investigación y fue consultor, dirigiendo los institutos NSF para profesores de ciencias de secundaria en la Universidad de Case Western Reserve, Cleveland, OH. En 1964, el Dr Petrucci participó en el equipo que planificó el nuevo campus de la Universidad del Estado de California en San Bernardino. Allí, además de ser profesor en la facultad, participó como director de la División de Ciencias Naturales y decano de Planificación Académica. El profesor Petrucci, ahora retirado de la enseñanza, es coautor del libro *General Chemistry* con John W. Hill, Terry W. McCreary y Scott S. Perry.

F. Geoffrey Herring

Geoff Herring se graduó y doctoró en Química Física por la Universidad de Londres. Actualmente es profesor emérito en el Departamento de Química en la Universidad de British Columbia en Vancouver. El campo de investigación del Dr. Herring es la química Biofísica en el que ha publicado más de 100 artículos. Recientemente, el Dr. Herring ha realizado estudios para integrar las tecnologías de la información y los métodos interactivos en la enseñanza de la química general, con el fin de mejorar la comprensión y el aprendizaje de los estudiantes. El Dr. Herring ha enseñado química en todos los niveles universitarios durante 30 años y ha recibido en dos ocasiones el premio de excelencia en la enseñanza denominado Premio Killam.

Jeffry D. Madura

Jeffry D. Madura es profesor en el Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad Duquesne de Pittsburg, PA. Se graduó en el Thiel College en 1980 y obtuvo su doctorado en Química Física, en la Universidad Purdue en 1985. Tras el doctorado realizó una estancia postdoctoral en la Universidad de Houston, trabajando con el profesor J. Andrew McCammon en biofísica. La investigación del Dr. Madura se centra en el campo de la química computacional y la biofísica. Ha publicado más de 80 artículos en química física. El profesor Madura ha enseñado química durante 20 años en todos los niveles universitarios y ha recibido el Premio Dreyfus (Teacher-scholar Award). También ha sido galardonado por la Bayer School of Natural and Environmental Sciences y ha obtenido el premio Duquesne University Presidential Award for Excellence in Scholarship en 2007.

Carey Bissonnette

Carey Bissonnette es profesor (*Continuing Lecturer*) en el Departamento de Química de la Universidad de Waterloo en Ontario. Se graduó en la Universidad de Waterloo en 1989 y obtuvo su doctorado en la Universidad de Cambridge, Inglaterra, en 1993. Su investigación se centra en el desarrollo de métodos de modelización dinámica de moléculas poliatómicas en fase gaseosa. Ha recibido premios docentes como el «Distinguished Teaching Award» de la Universidad de Waterloo en 2005. El Dr. Bissonnette ha impulsado el uso de las tecnologías, tanto en la clase como en el laboratorio, para crear con sus estudiantes un clima interactivo de aprendizaje y exploración. En los últimos años, ha estado implicado en el desarrollo del curriculum de química universitario y de secundaria y en la coordinación de los concursos de química organizados por la universidad para los estudiantes de secundaria de todo el mundo.

Prefacio

«Conozca su audiencia». En esta nueva edición, hemos intentado seguir este consejo importante dirigido a los autores, para responder todavía mejor a las necesidades de los estudiantes que están trabajando intensamente en esta materia. Sabemos que la mayoría de los estudiantes de química general, debido a su carrera, no están interesados en la química, sino en otras áreas como la biología, la medicina, la ingeniería, las ciencias del medio ambiente y agrícolas. También somos conscientes de que la química general será el único curso universitario de química para muchos estudiantes y su única oportunidad de aprender algunas aplicaciones prácticas de la química. Hemos diseñado este texto para todos estos estudiantes.

Los estudiantes de este texto probablemente hayan estudiado algo de química, pero aquellos que no lo hayan hecho, y los que lo utilizan como recordatorio, encontrarán que en los primeros capítulos se desarrollan conceptos fundamentales a partir de las ideas más elementales. Los estudiantes que piensan convertirse en químicos profesionales también comprobarán que el texto se adapta a sus intereses específicos.

El estudiante medio puede necesitar ayuda para identificar y aplicar los principios y para visualizar su significado físico. Las características pedagógicas de este texto están diseñadas para proporcionar esta ayuda. Al mismo tiempo, esperamos que el texto sirva para aumentar la destreza en la resolución problemas y la capacidad crítica del alumno. De esta manera, hemos intentado conseguir el balance adecuado entre principios y aplicaciones, razonamientos cuantitativos y cualitativos y entre rigor y simplificación.

A lo largo del texto y en la página web *Mastering Chemistry* (www.masteringchemistry.com) se muestran ejemplos del mundo real para resaltar la discusión. También se pueden encontrar en numerosas ocasiones, ejemplos relevantes de las ciencias biológicas, la ingeniería y las ciencias medioambientales. Esto ayuda a mostrar a los estudiantes una química viva y les ayuda a entender su importancia en cada una de las carreras. En la mayor parte de los casos, también les ayuda a profundizar en los conceptos básicos.

ORGANIZACIÓN

En esta edición, mantenemos la organización fundamental de la novena edición, pero con una cobertura adicional, en profundidad y amplitud en algunas áreas. Después de una breve revisión general de los conceptos básicos en el Capítulo 1, se introduce la teoría atómica, incluyendo la tabla periódica, en el Capítulo 2. La tabla periódica es un instrumento extraordinariamente útil y su presentación al comienzo del texto nos permite utilizarla de modo diferente en los primeros capítulos del texto. En el Capítulo 3 se introducen los compuestos químicos y su estequiometría. Los compuestos orgánicos se incluyen en esta presentación. La introducción de los compuestos orgánicos en los primeros capítulos nos permite utilizar ejemplos orgánicos a lo largo de todo el libro. En los Capítulos 4 y 5 se introducen las reacciones químicas. En el Capítulo 6 se estudian los gases, en parte porque son conocidos por los estudiantes (esto les ayuda a adquirir confianza) pero también porque algunos profesores prefieren tratar pronto esta materia para coordinar mejor los programas de clases y laboratorio. Observe que el Capítulo 6 puede retrasarse fácilmente para unirlo con los otros estados de la materia en el Capítulo 12. En el Capítulo 8 se profundiza más en la mecánica ondulatoria, aunque se hace de forma que se pueda omitir este material a discreción del profesor. Como en ediciones anteriores, hemos resaltado la química del mundo real en los capítulos finales que cubren la química descriptiva (Capítulos 21-24) y hemos tratado de facilitar el adelanto de esta materia a las primeras partes del texto. Además, muchos temas de estos capítulos

pueden tratarse de forma selectiva sin necesidad de estudiar los capítulos completos. El texto termina con sendos capítulos de química orgánica (Capítulos 26-27) muy asimilables y de bioquímica (Capítulo 28).

CAMBIOS EN ESTA EDICIÓN

En esta edición, hemos hecho hincapié en el aspecto pedagógico y se ha profundizado más en algunas áreas, siempre de acuerdo con las ideas actuales de cómo enseñar mejor la química general. Se ha cambiado ligeramente la organización, para mejorar el flujo de información al estudiante. Los párrafos siguientes resumen las mejoras introducidas a lo largo del libro.

- *Procedimiento lógico para la resolución de problemas*. Todos los ejemplos se presentan consistentemente con un esquema en tres etapas: planteamiento, resolución y conclusiones. Esta presentación, no solo estimula al estudiante a seguir un procedimiento lógico para la resolución de problemas, sino que le proporciona una forma de empezar a enfocar un problema que aparentemente parecía imposible. Es el procedimiento utilizado implícitamente por los que ya saben resolver problemas, pero para los que están empezando, la estructura planteamiento-resolución-conclusiones sirve para recordar a los estudiantes que (1) se analiza la información y se planea una estrategia, (2) se desarrolla la estrategia y (3) se comprueba o valora la respuesta para asegurarnos que es razonable.

- *Ejemplos de recapitulación y Ejercicios al final del capítulo*. Los usuarios de las ediciones anteriores han valorado positivamente la calidad de los Ejemplos de recapitulación al final de cada capítulo y la variedad de los Ejercicios al final del capítulo. Hemos añadido dos Ejemplos prácticos (Ejemplo práctico A y Ejemplo práctico B) a cada Ejemplo de recapitulación. En lugar de sustituir ejercicios por otros nuevos, hemos optado por aumentar el número de ejercicios. En la mayoría de los capítulos se han incluido al menos diez ejercicios nuevos, y muchas veces han sido veinte o más los ejercicios nuevos añadidos.

- *Recomendaciones de la IUPAC*. Estamos muy contentos con que nuestro libro sirva de referencia a profesores y estudiantes de todo el mundo. Como la comunicación entre científicos, y entre los químicos en particular, es más fluida si se emplean los mismos términos y símbolos, hemos decidido seguir (con muy pocas excepciones) las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Por ejemplo, la tabla periódica que aparece en el texto, es la adoptada por IUPAC. La versión de IUPAC coloca los elementos lantano (La) y actinio (Ac) en las series de lantánidos y actínidos, y no en el grupo 3. Es interesante comprobar que muchos libros de química usan todavía la versión antigua de la tabla periódica, aunque la correcta colocación del La y Ac data de ¡hace más de 20 años!

También hemos hecho los siguientes cambios importantes en los distintos capítulos y apéndices.

- En los Capítulos 1 a 6, se han resuelto numerosos problemas tanto paso a paso como usando la secuencia de conversión. Los estudiantes sin estudios anteriores en química pueden verse intimidados por la secuencia de conversión y preferir la resolución paso a paso. Los que solamente necesiten refrescar sus conocimientos preferirán utilizar la secuencia de conversión. Esperamos que se satisfagan las necesidades de profesores y alumnos incluyendo ambos métodos en los primeros capítulos.

- En el Capítulo 6 (Gases) hemos cambiado la definición de temperatura y presión estándar para adoptar las recomendaciones de IUPAC. Hemos añadido una discusión

sobre los volúmenes molares de los gases y la distribución de velocidades moleculares. La discusión sobre la distribución de velocidades moleculares se puede utilizar como introducción de la expresión de Arrhenius de la constante de velocidad en el Capítulo 14 (Cinética química).

- En el Capítulo 8 (Los electrones en los átomos) hemos introducido la partícula en una caja en una sección nueva, así queda a discreción del instructor, incluirla o excluirla. La discusión se ha alargado un poco para ilustrar el uso de las funciones de onda para hacer cálculos de probabilidad para un electrón en un determinado estado.

- En el Capítulo 10 (Enlace químico I. Conceptos básicos) se ha introducido el simbolismo de cuñas y barras para representar estructuras tridimensionales de moléculas que después se utilizará a lo largo del texto. También se ha añadido una nueva sección ¿Está preguntándose…? comparando los estados de oxidación y las cargas formales.

- El Capítulo 12 (Fuerzas intermoleculares: líquidos y sólidos) se ha reorganizado de forma que se empieza por las fuerzas intermoleculares. Las propiedades de los líquidos y sólidos se discuten en función de las fuerzas intermoleculares que contribuyen a la atracción entre las entidades que forman la sustancia.

- En el Capítulo 14 (Cinética química) se utiliza la definición recomendada por la IUPAC para la velocidad de reacción que tiene en cuenta los coeficientes estequiométricos de la ecuación química ajustada. También se ha incluido una nueva sección ¿Está preguntándose…? con una interpretación molecular del avance de la reacción.

- En el Capítulo 15 (Principios del equilibrio químico) se han ampliado las discusiones sobre relaciones entre actividades, presiones y concentraciones, y también entre K, Kp y Kc.

- En el Capítulo 16 (Ácidos y bases) se han introducido flechas curvas, como se hace en química orgánica, para resaltar el movimiento del par de electrones en la reacción ácido-base. También se incluye una discusión actualizada de la conexión entre la estructura molecular y la fuerza de los ácidos.

- En el Capítulo 20 (Electroquímica) se han hecho cambios en la notación, para adaptarse a la IUPAC, y lo que es más importante, se introduce el concepto de *número de electrones*, z, que se usa en lugar de n, en la ecuación de Nernst y en otras ecuaciones.

- Los Capítulos 21 (Elementos de los grupos principales I: Grupos 1, 2, 13 y 14) y 22 (Elementos de los grupos principales II: Grupos 18, 17, 16, 15 e hidrógeno) se han actualizado para incluir la discusión de materiales interesantes e importantes, tales como los éteres corona, zeolitas y grafeno. En el Capítulo 21 se introduce el concepto de densidad de carga que se utiliza en estos dos capítulos para racionalizar las similitudes y las diferencias de las propiedades de los elementos.

- Se dedican dos capítulos a la química orgánica. El Capítulo 26 (Estructura de los compuestos orgánicos) se dedica al estudio estructural, conformaciones, preparación y usos de los compuestos orgánicos. El Capítulo 27 (Reacciones de los compuestos orgánicos) se dedica a unos pocos tipos de reacciones importantes y sus mecanismos. Al examinar dichas reacciones, se aplican los conceptos introducidos anteriormente, como fuerza de ácidos o bases, electronegatividad y polarizabilidad.

- En el Apéndice D se han añadido los calores molares de las sustancias incluidas en la tabla D.2 (Propiedades termodinámicas de sustancias a 298,15 K). También se incluye una nueva Tabla D.5 de masas y abundancias isotópicas.

GUÍA PARA LA UTILIZACIÓN DE ESTA EDICIÓN

En esta edición se ha hecho el esfuerzo de incorporar características que faciliten la enseñanza y el aprendizaje de la química.

Principios del equilibrio químico

15

CONTENIDO

Cabecera de Capítulo

Cada capítulo empieza con una relación de los apartados principales, lo cual proporciona una visión de conjunto de los **contenidos**.

Términos clave

Los **Términos clave** se escriben en negrita cuando se definen. Hay un **Glosario** de términos clave con sus definiciones en el Apéndice F.

Si dos elementos forman más de un compuesto sencillo, las masas de un elemento que se combinan con una masa fija del segundo elemento están en una relación de números enteros sencillos.

Cuadros resaltados en color

Las **ecuaciones**, **conceptos** y **reglas** importantes se resaltan con un color de fondo para referenciarlos mejor.

13.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En un mol de disolución con una fracción molar de agua de 0,5, ¿cuántas moléculas de agua habrá?

Evaluación de conceptos

Las **preguntas de evaluación de conceptos** (muchas de ellas cualitativas) se encuentran distribuidas a lo largo de los capítulos, para permitir a los estudiantes conocer su grado de asimilación de los conceptos básicos, antes de seguir adelante. Las soluciones a estas preguntas se encuentran en el Apéndice G.

EJEMPLO 13.5 Utilización de la ley de Henry

A 0 °C y una presión de O_2 de 1,00 atm, la solubilidad del O_2(g) en agua es 48,9 mL de O_2 por litro. ¿Cuál es la molaridad del O_2 en una disolución acuosa saturada cuando el O_2 está sometido a su presión parcial normal en aire, de 0,2095 atm?

Planteamiento

Considere que el problema tiene dos partes. (1) Determine la molaridad de la disolución saturada de O_2 a 0 °C y 1 atm. (2) Utilice la ley de Henry en la forma indicada anteriormente.

Resolución

Determine la molaridad del O_2 a 0 °C cuando $P_{O_2} = 1$ atm.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}0489\ \text{L O}_2 \times \dfrac{1\ \text{mol O}_2}{22{,}4\ \text{L O}_2\ \text{(STP)}}}{1\ \text{L disolución}} = 2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2$$

Calcule la constante de la ley de Henry.

$$k = \frac{C}{P_{gas}} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2}{1{,}00\ \text{atm}}$$

Aplique la ley de Henry.

$$C = k \times P_{gas} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2}{1{,}00\ \text{atm}} \times 0{,}2095\ \text{atm} = 4{,}57 \times 10^{-4}\ \text{M O}_2$$

Conclusión

Cuando se resuelven problemas que implican solutos gaseosos en una disolución en la que el soluto se encuentra a concentración muy baja, utilice la ley de Henry.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos del Ejemplo 13.5 para determinar la presión parcial del O_2 sobre una disolución acuosa a 0 °C sabiendo que contiene 5,00 mg de O_2 por 100,0 mL de disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO B: En un manual de datos se encuentra que la solubilidad del monóxido de carbono en agua a 0 °C y 1 atm de presión es 0,0354 mL de CO por mililitro de H_2O. ¿Cuál debería ser la presión del CO(g) sobre la disolución para obtener una concentración 0,0100 M de CO?

Ejemplos acompañados de Ejemplos prácticos A y B

A lo largo de todo el texto hay **Ejemplos** resueltos para ilustrar y aplicar los conceptos. En muchos casos incluyen dibujos o fotografías para ayudar a visualizar su contenido. Todos siguen un esquema de trabajo: **Planteamiento-Resolución** y **Conclusiones** para animar a los estudiantes a adoptar un procedimiento lógico en la resolución de problemas.

Cada Ejemplo resuelto se acompaña de dos **Ejemplos prácticos**, el primero, **Ejemplo práctico A** pone en práctica lo desarrollado en el Ejemplo con un problema muy similar. El segundo, **Ejemplo práctico B** suele llevar al estudiante un paso más adelante que el problema del Ejemplo, y suele ser similar en dificultad a los problemas del final del capítulo. Las respuestas a todos los Ejemplos prácticos se dan en la página web del **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

◀ La disminución de la presión de vapor, de acuerdo con la ley de Raoult para disoluciones ideales, es también una propiedad coligativa.

Notas al margen

Las **Notas al margen** ayudan a clarificar conceptos.

Notas al margen, «Recuerde»

Estas notas le ayudarán a recordar las ideas introducidas anteriormente en el texto, que son importantes para comprender lo que se está discutiendo en ese momento. A veces, también previenen a los alumnos sobre errores frecuentes.

RECUERDE
que la posición de las dos curvas en los diagramas de equilibrio líquido-vapor es tal que el vapor es más rico que el líquido, en el componente más volátil. El componente más volátil es el de presión de vapor más alta o punto de ebullición más bajo.

¿Está preguntándose...?

Los recuadros **¿Está preguntándose...?** Plantean y responden las preguntas que se suelen hacer los estudiantes. Algunas tratan de evitar frecuentes errores, otras proporcionan analogías o explicaciones alternativas y otras ponen de manifiesto aparentes inconsistencias. Estos recuadros pueden ser utilizados u omitidos a discreción del instructor.

13.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué clase de fuerzas intermoleculares existen en una mezcla de disulfuro de carbono y acetona?

El disulfuro de carbono es una molécula no polar, de forma que en la sustancia pura las únicas fuerzas intermoleculares son las débiles fuerzas de dispersión; el disulfuro de carbono es un líquido volátil. La acetona es una molécula polar y en la sustancia pura las fuerzas dipolo-dipolo son fuertes. La acetona es algo menos volátil que el disulfuro de carbono. En una disolución de acetona en disulfuro de carbono, los dipolos de las moléculas de acetona polarizan las moléculas de disulfuro de carbono, dando lugar a interacciones *dipolo-dipolo inducido.*

Atención a...

Al final de cada capítulo se hace referencia a una discusión llamada **Atención a...** que se encuentra en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com). Estas discusiones describen aplicaciones interesantes y significativas de cada capítulo y ayudan a demostrar la importancia de la química en todos los aspectos de la vida diaria.

www.masteringchemistry.com

¿Cuál es el elemento más abundante? Esta simple pregunta parece que no tiene una respuesta sencilla. Para aprender más sobre las abundancias de los elementos en el universo y la corteza terrestre, vaya al Atención a... del Capítulo 2 titulado: Abundancias naturales de los elementos, en la página web de Mastering Chemistry.

Material suplementario en el Capítulo de Química Orgánica

El Capítulo 27 incluye referencias a discusiones sobre ácidos y bases orgánicos, mecanismos E2, ácidos carboxílicos y sus derivados. El mecanismo de adición-eliminación se encuentra en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

Resumen

Se incluye un **Resumen** amplio en cada capítulo. El resumen está organizado según los apartados principales del capítulo e incorpora los términos clave en negritas.

Resumen

13.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados. En una disolución, el **disolvente**, normalmente el componente presente en la mayor cantidad, determina el estado de la materia en la que existe la disolución (*véase* la Tabla 13.1). Un **soluto** es un componente de la disolución disuelto en el disolvente. Las disoluciones diluidas contienen cantidades relativamente pequeñas de soluto, y las disoluciones concentradas cantidades grandes.

13.2 Concentración de una disolución. Cualquier descripción de la composición de una disolución debe indicar las cantidades de soluto y disolvente (o de disolución) presentes. Las concentraciones de la disolución expresadas como porcentaje en masa, porcentaje en volumen, y porcentaje en masa/volumen todas tienen importancia práctica, así como las unidades, partes por millón (**ppm**), partes por billón (**ppb**), y partes por trillón (**ppt**). Sin embargo, las unidades de concentración fundamentales son la fracción molar, la molaridad, y la molalidad. La molaridad (moles de soluto por litro de disolución) depende de la temperatura, pero la fracción molar y la **molalidad** (moles de soluto por kilogramo de disolvente) no dependen.

se la Fig. 13.12) o bien los puntos de ebullición de la disolución (*véase* la Figura 13.13) como una función de la composición de la disolución, nos ayudan a visualizar la **destilación fraccionada**, un método normal de separación de los componentes volátiles de una disolución. Dichas curvas ilustran también la formación de azeótropos en algunas disoluciones no ideales. Los **azeótropos** son disoluciones que hierven a una temperatura constante y producen vapor de la misma composición que el líquido; tienen puntos de ebullición que en algunos casos son mayores que los puntos de ebullición de los componentes puros, y en algunos casos menores (*véase* la Figura 13.15).

13.7 Presión osmótica. La **ósmosis** es el flujo espontáneo del disolvente a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de diferente concentración. El flujo neto va desde la disolución menos a la más concentrada (*véase* la Figura 13.17). El flujo osmótico puede detenerse aplicando una presión, denominada **presión osmótica**, a la disolución más concentrada. En la **ósmosis inversa**, la dirección del flujo se invierte aplicando una presión que excede a la presión osmótica sobre la disolución más concentrada. Ambas ósmosis y

Ejemplos de recapitulación

Se incluye un **Ejemplo de recapitulación** al final de cada capítulo. Estos ejemplos significan un reto para los estudiantes y muestran cómo resolver problemas complejos relacionando entre sí varios conceptos del capítulo y de capítulos anteriores. Cada Ejemplo de recapitulación viene acompañado por un **Ejemplo práctico A** y un **Ejemplo práctico B.** Las respuestas a todos los Ejemplos prácticos se dan en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

Ejemplo de recapitulación

El nitrato de peroxiacetilo (PAN) es un contaminante atmosférico que aparece en el smog fotoquímico por reacción de los hidrocarburos con los óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar. El PAN es inestable y se disocia en radicales peroxiacetilo y $NO_2(g)$. Su presencia en el aire contaminado representa una especie de depósito para almacenar NO_2.

$$\underset{\text{PAN}}{CH_3C(=O)OONO_2} \longrightarrow \underset{\text{radical peroxiacetilo}}{CH_3C(=O)OO\cdot} + NO_2$$

La descomposición del PAN es de primer orden, su vida media es de 35 h a 0 °C y de 30,0 min a 25 °C. Si una muestra de aire contiene $5,0 \times 10^{14}$ moléculas de PAN por litro, ¿a qué temperatura alcanzará una velocidad de descomposición de $1,0 \times 10^{12}$ moléculas de PAN por litro y minuto?

Planteamiento

Este problema, que tiene cuatro tareas, se centra en la relación entre las constantes de velocidad y la temperatura (Ecuación 14.22) y entre las constantes de velocidad y las velocidades de reacción (Ecuación 14.6). Concretamente, necesitaremos (1) convertir las dos vidas medias en valores de k; (2) determinar la energía de activación, con los valores de k anteriores; (3) encontrar el valor de k correspondiente a la velocidad de descomposición especificada; y (4) calcular la temperatura a la que k tiene el valor calculado en (3).

Resolución

Determine el valor de k a 0 °C para una reacción de primer orden.

$$k = 0,693/t_{1/2}$$

$$k = \frac{0,693}{35\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}} = 3,3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: A la temperatura ambiente (20 °C), la leche se agría en aproximadamente 64 horas. En un refrigerador a 3 °C, la leche se conserva tres veces más de tiempo. **(a)** Estime la energía de activación de la reacción que causa la leche ácida. **(b)** ¿Cuánto durará la leche a 40 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El siguiente mecanismo puede usarse para explicar el aparente cambio de orden de las reacciones unimoleculares, como la conversión del ciclopropano (A) en propano (P), siendo A* una forma energetizada de ciclopropano que puede reaccionar o volver a ciclopropano sin reaccionar.

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

Demuestre que a bajas presiones de ciclopropano, la ecuación de velocidad es de segundo orden en A y a altas presiones es de primer orden en A.

Ejercicios

Mezclas homogéneas y heterogéneas

1. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea el más soluble en agua y por qué? $C_{10}H_8(s)$, $NH_2OH(s)$, $C_6H_6(l)$, $CaCO_3(s)$.
2. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea moderadamente soluble tanto en agua como en benceno [$C_6H_6(l)$], y por qué? **(a)** 1-butanol, $CH_3(CH_2)CH_2OH$; **(b)** naftaleno, $C_{10}H_8$; **(c)** hexano, C_6H_{14}; **(d)** NaCl(s).
3. Las sustancias que se disuelven en agua generalmente no se disuelven en benceno. Sin embargo, algunas sustancias son moderadamente solubles en ambos disolventes. Una de las siguientes sustancias tiene esta propiedad. ¿Cuál piensa que puede ser y por qué?

(a) *para*-Diclorobenceno (un repelente de polillas)

(b) Alcohol salicílico (un anestésico local)

Vitamina C

Vitamina E

Cada capítulo

Ejercicios y cuestiones de final de capítulo

Cada capítulo termina con cuatro tipos de cuestiones:

Los **Ejercicios** se agrupan por categorías relacionadas con las secciones del texto y se presentan por parejas. Las respuestas a los ejercicios seleccionados (los que se numeran en rojo) se encuentran en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

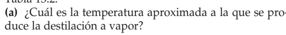
Ejercicios avanzados y de recapitulación

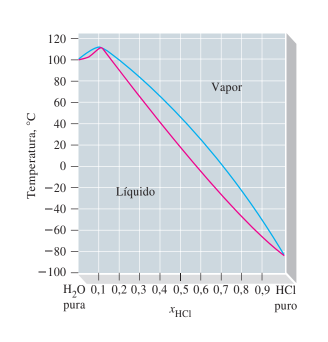
87. El refresco americano llamado «root beer» (cerveza de raíz) contiene 0,13 por ciento de una disolución del 75 por ciento en masa de H_3PO_4. ¿Cuántos miligramos de fósforo hay en un bote de 12 oz de este refresco? Suponga una densidad de la disolución de 1,00 g/mL; 1 oz = 29,6 mL.
88. Una disolución acuosa contiene 109,2 g de KOH/L de disolución. La densidad de la disolución es 1,09 g/mL. Se desean utilizar 100,0 mL de esta disolución para preparar KOH 0,250 *m*. ¿Qué masa y de qué componente, KOH o H_2O, debe añadirse a los 100,0 mL de disolución?
89. La escala «proof», utilizada aún para describir el contenido de etanol de las bebidas alcohólicas, tuvo su origen en Inglaterra en el siglo diecisiete. Una muestra de whisky se vertía sobre pólvora negra y se quemaba. Si la pólvora negra se inflamaba después de arder el whisky, esto «probaba» que el whisky no había sido rebajado con agua. El contenido mínimo de etanol para una prueba positiva era alrededor del 50 por ciento en volumen. La disolución de etanol del 50 por ciento llegó a ser conocida como «100 proof», valor 100 de la escala. Así, un whisky «80 proof» es del 40 por ciento de CH_3CH_2OH en volumen. En la tabla se incluyen algunos datos para varias disoluciones acuosas de etanol. *Con una cantidad mínima de cálculo*, determine cuáles son las disoluciones que tienen un contenido de etanol mayor de «100 proof». Suponga que la densidad del etanol puro es 0,79 g/mL.
90. Se preparan cuatro disoluciones acuosas de acetona, CH_3COCH_3, de concentraciones diferentes: **(a)** 0,100 por ciento en masa; **(b)** 0,100 M; **(c)** 0,100 *m*; y **(d)** $\chi_{acetona} = 0{,}100$. Estimar la presión parcial de vapor de agua más alta que se obtendrá en el equilibrio a 25 °C por encima de estas disoluciones. Estimar también el punto de congelación más bajo que se obtendrá para estas disoluciones.
91. Una mezcla sólida consta de 85,0 por ciento de KNO_3 y 15,0 por ciento de K_2SO_4, en masa. Se añade una muestra de 60,0 g de este sólido a 130,0 g de agua a 60 °C. Recurriendo a la Figura 13.8
    (a) ¿Se disolverá todo el sólido a 60 °C?
    (b) Si la disolución resultante se enfría a 0 °C, ¿qué masa de KNO_3 debe cristalizar?
    (c) ¿cristalizará también K_2SO_4 a 0 °C?
92. Suponga que dispone de 2,50 L de una disolución (d = 0,9767 g/mL) que tiene 13,8 por ciento en masa de etanol, CH_3CH_2. A partir de esta disolución se desearía preparar la cantidad *máxima* posible de disolución anticongelante etanol-agua que ofrezca protección a −2.0 °C. ¿Añadiría más etanol o más agua a la disolución? ¿Qué masa de líquido añadiría?
93. El cloruro de hidrógeno es un gas incoloro, incluso cuando se abre una botella de ácido clorhídrico [HCl(conc aq)], y

Los **Ejercicios avanzados y de recapitulación** son más difíciles que los de las secciones anteriores. No se agrupan por tipos. Tienden a integrar materia de varias secciones o capítulos y pueden introducir nuevas ideas o desarrollar algunas más allá de lo que se ha hecho en el texto. Las respuestas a los ejercicios seleccionados (los que se numeran en rojo) se encuentran en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

Problemas de seminario

113. El aldehído cinámico es el constituyente principal del aceite de la canela que se obtiene de las ramas y hojas de los árboles de la canela procedentes de regiones tropicales. El aceite de canela se utiliza en la producción de condimentos para alimentos, perfumes y cosméticos. El punto de ebullición normal del aldehído cinámico, $C_6H_5CH{=}CHCHO$, es 246,0 °C, pero a esta temperatura empieza a descomponerse. A consecuencia de ello, no puede purificarse por destilación simple. Un método que puede utilizarse en su lugar es la *destilación en arrastre de vapor*. Una mezcla heterogénea de aldehído cinámico y agua se calienta hasta que la suma de las presiones de vapor de los dos líquidos se iguala a la presión atmosférica. En este momento, la temperatura permanece constante mientras el líquido se evapora. El vapor de la mezcla condensa obteniéndose dos líquidos inmiscibles; un líquido es prácticamente agua pura y el otro es aldehído cinámico. Las presiones de vapor del aldehído cinámico son: 1 mmHg a 76,1 °C; 5 mmHg a 105,8 °C; y 10 mmHg a 120,0 °C. Las presiones de vapor del agua se dan en la Tabla 13.2.
    (a) ¿Cuál es la temperatura aproximada a la que se produce la destilación a vapor?





Los **Problemas de seminario** requieren un nivel más alto de conocimientos por parte de los estudiantes. Algunos de estos problemas tratan sobre experimentos clásicos; otros requieren que los estudiantes interpreten datos o gráficos; algunos sugieren procedimientos alternativos para resolver problemas o aportan materia nueva. Estos problemas son un recurso que se puede utilizar de diversas formas: discusiones en clase, trabajo individual para casa, o para trabajos en grupo. Las respuestas a los problemas seleccionados (los que se numeran en rojo) se encuentran en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

Ejercicios de autoevaluación

117. Con sus propias palabras defina o explique los términos o símbolos: **(a)** x_B; **(b)** P°_A; **(c)** K_f; **(d)** i; **(e)** actividad.
118. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** ley de Henry; **(b)** descenso del punto de congelación; **(c)** recristalización; **(d)** ion hidratado; **(e)** delicuescencia.
119. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** molalidad y molaridad; **(b)** disolución ideal y no ideal; **(c)** disolución no saturada y sobresaturada; **(d)** cristalización fraccionada y destilación fraccionada; **(e)** ósmosis y ósmosis inversa.
120. Una disolución acuosa de CH_3OH es 0,010 M. La concentración de esta disolución es también aproximadamente **(a)** CH_3OH, 0,010 por ciento en masa/volumen; **(b)** CH_3OH, 0,010 *m*; **(c)** CH_3OH, $x_{CH_3OH} = 0{,}010$; **(d)** H_2O, 0,990 M.
121. ¿Cuál de las siguientes mezclas en una única fase líquida es más probable que sea una disolución ideal: **(a)** $NaCl–H_2O$; **(b)** $CH_3CH_2OH–C_6H_6$; **(c)** $C_7H_{16}–H_2O$; **(d)** $C_7H_{16}–C_8H_{18}$? Explíquelo.
122. La solubilidad de un gas no reactivo en agua aumenta con **(a)** un aumento de la presión del gas; **(b)** un aumento

probablemente no son iguales; **(d)** 1,00 para el disolvente y 0,00 para el soluto.

125. Se prepara una disolución disolviendo 1,12 mol de NH_4Cl en 150,0 g de H_2O y se lleva a una temperatura de 30 °C. Utilice la Figura 13.8 para determinar si la disolución es no saturada o si cristalizará el exceso de soluto.
126. El NaCl(aq) isotónico con la sangre es 0,92 por ciento de NaCl (masa/vol). Para esta disolución, ¿cuál es **(a)** [Na^+]; **(b)** la molaridad total de los iones; **(c)** la presión osmótica a 37 °C; **(d)** el punto de congelación aproximado? (Suponga que la disolución tiene una densidad de 1,005 g/mL.)
127. Una disolución (d = 1,159 g/mL) tiene 62,0 por ciento de glicerina (glicerol), $C_3H_8O_3$, y 38,0 por ciento de H_2O, en masa. Calcule **(a)** la molaridad del $C_3H_8O_3$ (con H_2O como disolvente); **(b)** la molaridad del H_2O (con $C_3H_8O_3$ como disolvente); **(c)** la molalidad del H_2O en $C_3H_8O_3$; **(d)** la fracción molar del $C_3H_8O_3$; **(e)** el porcentaje molar del H_2O.
128. ¿Qué disolución acuosa de la columna derecha de la tabla siguiente se corresponde con la propiedad indicada en la izquierda? Justifique sus elecciones.

Los **Ejercicios de autoevaluación** están diseñados para ayudar a los estudiantes a revisar y preparar algunos tipos de preguntas que suelen aparecer en los exámenes. Los alumnos pueden usar estos ejercicios para decidir si están preparados para abordar el estudio del capítulo siguiente, o si deben trabajar más los conceptos del presente capítulo. Las respuestas con explicaciones a los ejercicios seleccionados (los que se numeran en rojo) se encuentran en la página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

Apéndices

Hay 5 apéndices al final del libro que contienen información importante.

El **Apéndice A** revisa sucintamente las **Operaciones Matemáticas** básicas.

El **Apéndice B** describe de forma concisa los **Conceptos Físicos** básicos.

El **Apéndice C** resume el Sistema Internacional de **Unidades SI**.

El **Apéndice D** contiene cinco **Tablas de datos** muy útiles, incluyendo la nueva Tabla D.5 de masas y abundancias isotópicas.

El **Apéndice E** proporciona las pautas, con un ejemplo, para construir **Mapas conceptuales**.

El **Apéndice F** contiene el **Glosario** de todos los términos clave del libro.

El **Apéndice G** contiene las **Respuestas a las preguntas sobre Evaluación de conceptos**.

- La **Tabla periódica** y una **Lista de los elementos** en forma de tabla, se encuentran en la contraportada delantera, para que sirvan como referencia.
- En la contraportada trasera se encuentran una **Tabla de constantes físicas** seleccionadas, **Factores de conversión**, algunas **Fórmulas geométricas** y otros datos e informaciones útiles.

SUPLEMENTOS

Para el profesor y el estudiante

- La página web **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com) ofrece muchas herramientas de enseñanza y aprendizaje. Para los trabajos en casa, Mastering Chemistry™ proporciona el primer sistema on line de aprendizaje y evaluación personalizados. En base a una investigación detallada de los conceptos que más cuestan a los estudiantes, el sistema es capaz de preparar a los estudiantes, con la respuesta adecuada a sus necesidades y con problemas más simples, si los solicitan. El resultado es una gran colección de tutorías que ayudan a optimizar el tiempo de estudio y la adquisición de conocimientos. Además, el Mastering Chemistry™ incluye también un texto electrónico de Pearson (Pearson eText). Esta potente plataforma permite a los profesores y estudiantes resaltar secciones, añadir y compartir comentarios y ampliar imágenes o páginas sin distorsiones. El Mastering Chemistry™ contiene también un área de estudio (Study Area) con otro autoevaluador («Self Quizzing») para los estudiantes y una versión electrónica del «Math Review Toolkit»; los estudiantes pueden acceder al contenido de la «Study Area» sin intervención del profesor.

Para el profesor

- El ***Instructor's Resource CD-ROM*** (978-013-509778-6) suministra a los profesores diez suplementos diseñados para facilitar la presentación de sus clases, incitar discusiones en clase, ayudar a confeccionar exámenes y estimular el aprendizaje:
  - El **Instructor´s Resource Manual** organizado por capítulos, suministra información detallada para preparar clases, describe los errores frecuentes de los estudiantes y muestra cómo integrar todo el material auxiliar en el curso.
  - El **Complete Solutions Manual** contiene las soluciones de todos los ejercicios y problemas del final del capítulo (incluidos los Ejercicios de autoevaluación que no son cuestiones), así como las soluciones de todos los Ejemplos Prácticos A y B.
  - El **Testbank (Test Item File)** en Word, dispone de más de 2700 cuestiones. Muchas de ellas son del tipo «respuesta múltiple» pero también hay cuestiones de verdadero/falso y cuestiones de respuesta breve. Cada cuestión va acompañada de su respuesta correcta, el capítulo en el libro relacionado con ella y su nivel de dificultad (por ejemplo: nivel 1 para las fáciles, nivel 2 para las moderadamente difíciles y nivel 3 para las más difíciles).
  - El **Computerized Testbank (Pearson TestGen)** presenta el Testbank en un potente programa que permite al profesor ver y editar las cuestiones existentes, crear

nuevas preguntas y generar exámenes, test o trabajos para casa. TestGen permite también realizar test en una red local, calificar electrónicamente y tener los resultados preparados en formato electrónico o en papel.

- El **Power Point Set 1** es una colección de todas las figuras y fotos del texto en formato PowerPoint.
- El **Power Point Set 2** proporciona esquemas para clase por cada capítulo del libro.
- El **Power Point Set 3** dispone de preguntas para los Sistemas de respuesta personalizada (mando a distancia) que pueden usarse con los estudiantes en la clase, y para obtener información inmediata de su comprensión de los conceptos presentados.
- El **Power Point Set 4** es una colección de todos los Ejemplos resueltos del texto en formato PowerPoint.
- El **Focus On Discussions** incluye todos los Atención a… del texto que los estudiantes pueden encontrar en la página web del **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).
- El **Additional Material on Organic Chemistry** consta de discusiones sobre ácidos y bases orgánicos, mecanismos E2, ácidos carboxílicos y sus derivados. El mecanismo de adición-eliminación que se menciona en el Capítulo 27. Los estudiantes pueden encontrarlo en la página web del **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).
- Las respuestas a los Ejemplos prácticos y a los Ejercicios y problemas del final de capítulo, **Answer to Practice Examples and to selected End-of-Chapter Exercises**, (los numerados en rojo en el texto) se ponen aquí a disposición del profesor. Este mismo material se ofrece a los estudiantes en la página web del **Mastering Chemistry**™ (www.masteringchemistry.com).

- El **Complete Solutions Manual** está disponible en papel (**978-013-504293**-9). Si el profesor lo autoriza, la editorial puede suministrárselo a los alumnos.
- El ***Transparency Package*** (978-013-703215-0) contiene los acetatos en color de la mayoría de figuras, tablas y fotos del libro de texto.
- Un **Curso WebCT**® previo (978-013-703208-2) se ha preparado para acompañar al libro.
- Los **especialistas en Tecnología de Pearson** trabajan con profesores y técnicos en educación para garantizar la calidad de los productos de tecnología Pearson, los medios de evaluación y los materiales del curso on line. Este equipo altamente cualificado, se dedica a ayudar a los estudiantes a aprovechar todos las ventajas de este amplio abanico de recursos educativos, asistiéndoles con su integración con los materiales y formatos mediáticos. El representante de Pearson Educación en su zona le proporcionará más detalles de este programa.
- El ***CourseSmart eTextbook*** (978-013-509775-5) va más allá de las previsiones; proporciona acceso instantáneo on line a los libros de texto y materiales de curso que pueda necesitar, a un bajo coste para los estudiantes. Si los estudiantes ahorran dinero, Vd. puede ahorrar tiempo y energía con el **eTextbook** digital que le permite buscar el contenido más relevante al momento. Tanto si está evaluando libros de texto como si está preparando notas de clase para ayudar a sus estudiantes con los conceptos más difíciles, **CourseSmart** puede hacerle la vida más fácil. Véalo cuando visite www.coursesmart.com/instructors.

Para el estudiante

- Junto con el código de acceso al **Mastering Chemistry**™ cada nuevo ejemplar de este libro viene acompañado de un **Cuaderno-Resumen** (en inglés, **Study Card**)

(978-013-703212-9). Este cuaderno suministra una revisión concisa pero precisa de todos los conceptos clave y materias incluidas en cada capítulo del libro.

- El ***Selected Solutions Manual*** (978-013-504292-2) contiene las soluciones de todos los ejercicios y problemas del final del capítulo, que están numerados en rojo.
- El ***Math Review Toolkit*** (978-013-612039-1) contiene un resumen de los conocimientos fundamentales matemáticos necesarios para cada capítulo del libro.
- El ***CourseSmart eTextbook*** (978-013-509775-5) va más alla de las previsiones; proporciona acceso instantáneo on line a los libros de texto y materiales de curso que puedas necesitar, con un descuento del 50 por ciento. El acceso instantáneo desde cualquier computador y la posibilidad de buscar tu texto permiten encontrar contenidos rápidamente desde cualquier localización. Con herramientas on line para marcar y anotar texto, ahorras dinero y ganas eficiencia en el estudio. Véanse todas estas ventajas de www.coursesmart.com/students.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a los siguientes profesores por sus revisiones de partes del manuscrito.

Brian M. Baker *University of Notre Dame*
Robert J. Balahura *University of Guelph*
John Carran *Queen's University*
Chin Li Cheung *University of Nebraska, Lincoln*
Savitri Chandrasekhar *University of Toronto – Scarborough*
H. Floyd Davis *Cornell University*
David Dick *College of the Rockies*
Randall S. Dumont *McMaster University*
Philip Dutton *University of Windsor*
Lucio Gelmini *Grant MacEwan College*
Kevin Grundy *Dalhousie University*
P. Shiv Halasyamani *University of Houston*
C. Alton Hassell *Baylor University*
Sheryl Hemkin *Kenyon College*
Michael Hempstead *York University*
Hugh Horton *Queen's University*
Robert C. Kerber *Stony Brook University*
Pippa Lock *McMaster University*
J. Scott McIndoe *University of Victoria*
Umesh Parshotam *University of Northern British Columbia*
Darrin Richeson *University of Ottawa*
Lawton Shaw *Athabasca University*
Roberta Šilerová *John Abbot College*
Andreas Toupadakis *University of California, Davis*
A. van der Est *Brock University*
Rashmi Venkateswaren *University of Ottawa*
Deborah Walker *University of Texas at Austin*
Todd Whitcombe *University of Northern British Columbia*
Milton J. Wieder *Metropolitan State College of Denver*
Vance Williams *Simon Fraser University*

Queremos agradecer especialmente la valiosa ayuda de Stephen Forsey (Universidad de Waterloo) en el diseño del nuevo Capítulo 27.

Queremos dar las gracias a los siguientes profesores por la revisión técnica de algunos capítulos de la nueva edición, durante la producción.

Chin Li Cheung *University of Nebraska, Lincoln*
David Dick *College of the Rockies*
Philip Dutton *University of Windsor*
J. Scott McIndoe *University of Victoria*
Todd Whitcombe *University of Northern British Columbia*
Milton J. Wieder *Metropolitan State College of Denver*

Estamos muy agradecidos a nuestro coautor Ralph Petrucci por haberse asignado el trabajo extraordinario de revisar cuidadosamente cada página del manuscrito antes de ir a la imprenta.

La motivación más importante para mejorar este libro en sus sucesivas ediciones son los comentarios de nuestros colegas y estudiantes. Por favor, no duden en escribirnos un e-mail. Sus observaciones y sugerencias son bienvenidas.

Carey Bissonnette
cbissonn@uwaterloo.ca

Jeffry D. Madura
madura@duq.edu

F. Geoffrey Herring
fgh@chem.ubc.ca

ADVERTENCIA: muchos de los compuestos y reacciones químicas descritos o representados en este texto son peligrosos. No intente realizar ningún experimento descrito o indicado en el texto, excepto con permiso, en un laboratorio autorizado y bajo la supervisión adecuada.

1

Las propiedades de la materia y su medida

Imagen del telescopio espacial Hubble, de una nube de polvo y gas hidrógeno (mitad inferior derecha en la imagen) que forma parte de la nebulosa Swan (M17). Los colores proceden de la luz emitida por el hidrógeno (verde), azufre (rojo) y oxígeno (azul). Los elementos químicos que se estudian en este texto son los que se encuentran en la Tierra y, presumiblemente, también en todo el Universo.

CONTENIDO

Desde la clínica que trata las «dependencias químicas» hasta las representaciones teatrales de «química recreativa», pasando por el etiquetado de las comidas que anuncia «sin productos químicos añadidos», la química y los productos químicos parecen ya una parte integral de la vida, aunque no siempre sean referencias positivas. Un etiquetado anunciando la ausencia de productos químicos en la comida no tiene sentido, porque todas las comidas son, en sí mismas, productos químicos, incluso los llamados «cultivos orgánicos». De hecho, todos los objetos materiales —seres vivos o inanimados— se componen de productos químicos y debemos comenzar nuestro estudio con esta idea clara.

Al manipular los materiales que les rodean, los seres humanos siempre han practicado la química. Entre las prácticas más antiguas estaban el esmaltado de cerámicas, la fundición de minerales para obtener metales, el curtido de pieles, el teñido de telas y la fabricación de queso, vino, cerveza y jabón. Con la ciencia moderna, los químicos pueden descomponer la materia en sus componentes más pequeños (átomos) y reagrupar estos componentes en materiales inexistentes en la naturaleza y que tienen propiedades nunca vistas.

Por ejemplo, la gasolina y miles de compuestos químicos que se usan en la obtención de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos y pesticidas son derivados del petróleo. Con la ciencia química moderna se pueden entender los procesos fundamentales de la vida y también se necesita la ciencia moderna para entender y controlar los procesos que deterioran el medio ambiente, tales como la formación del smog y la destrucción de la capa de ozono. A veces se llama a la química la ciencia central por estar relacionada con muchas áreas de la actividad humana.

Los conocimientos químicos antiguos se limitaban a describir el «cómo» de la química, descubierto a base de prueba y error. Los conocimientos modernos contestan el «porqué», además del «cómo» de los cambios químicos, que se basan en principios y teorías. Para dominar los principios de la química se requiere un trabajo sistemático y el progreso científico es una consecuencia de la forma de trabajar de los científicos, planteándose las preguntas adecuadas, diseñando los experimentos correctos para proporcionar las respuestas adecuadas y formulando explicaciones aceptables de sus hallazgos. Examinemos a continuación el método científico con más detenimiento.

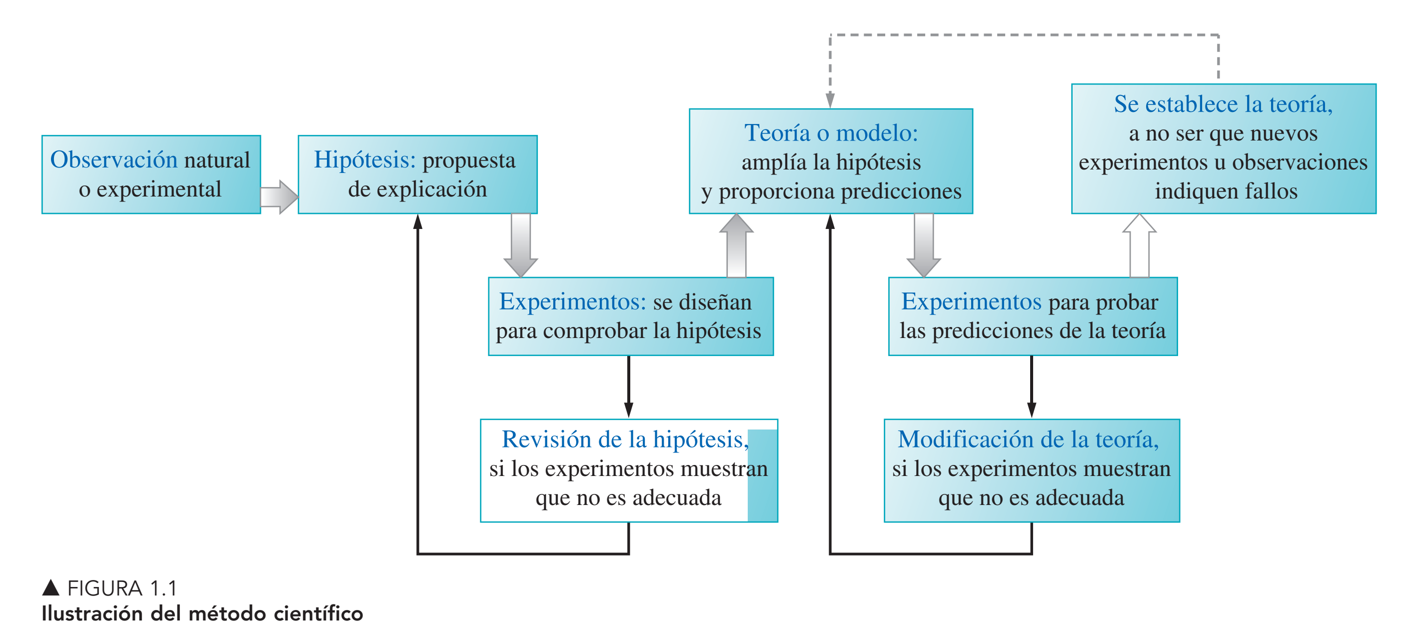
1.1 El método científico

La ciencia se diferencia de otros campos del saber en el *método* que utilizan los científicos para adquirir conocimientos y en el significado especial de estos conocimientos. Los conocimientos científicos se pueden utilizar para explicar fenómenos naturales y, a veces, para *predecir* acontecimientos futuros.

Los antiguos griegos desarrollaron algunos métodos potentes para la adquisición de conocimientos, especialmente en matemáticas. La estrategia de los griegos consistía en empezar con algunas suposiciones o premisas básicas. Entonces, mediante el método denominado *razonamiento deductivo* debían alcanzarse por lógica algunas conclusiones. Por ejemplo, si $a = b$ y $b = c$, entonces $a = c$. Sin embargo, la deducción por sí sola no es suficiente para la adquisición de conocimientos científicos. El filósofo griego Aristóteles *supuso* cuatro sustancias fundamentales: aire, tierra, agua y fuego. Todas las demás sustancias creía que estaban formadas por combinaciones de estos cuatro elementos. Los químicos de hace varios siglos (más conocidos como *alquimistas*) intentaron sin éxito aplicar la idea de los cuatro elementos para transformar plomo en oro. Su fracaso se debió a muchas razones, entre ellas la falsedad de la suposición de los cuatro elementos.

El método científico se originó en el siglo XVII con personas como Galileo, Francis Bacon, Robert Boyle e Isaac Newton. La clave del método es que no se hacen suposiciones iniciales, sino que se llevan a cabo observaciones minuciosas de los fenómenos naturales. Cuando se han hecho observaciones suficientes como para que comience a emerger un patrón de comportamiento, se formula una generalización o ley natural que describa el fenómeno. Las **leyes naturales** son proposiciones concisas, frecuentemente en forma matemática, acerca del comportamiento de la naturaleza. El proceso de observaciones que conducen a una proposición de carácter general o ley natural recibe el nombre de *razonamiento inductivo*. Por ejemplo, en los comienzos del siglo XVI el astrónomo polaco Nicolás Copérnico (1473-1543), basándose en un estudio cuidadoso de las observaciones astronómicas, concluyó que el planeta Tierra se mueve alrededor del Sol según una órbita circular, aunque en aquella época se enseñaba, sin ninguna base científica, que el Sol y los otros cuerpos celestes giraban alrededor de la Tierra. Podemos considerar la proposición de Copérnico como una generalización o ley natural. Otro ejemplo de ley natural es la desintegración radiactiva que establece el tiempo que tardará una sustancia radiactiva en perder su actividad.

El éxito de una ley natural depende de su capacidad para explicar las observaciones y predecir nuevos fenómenos. El trabajo de Copérnico alcanzó un gran éxito porque Copérnico fue capaz de predecir las posiciones futuras de los planetas con mas precisión que sus contemporáneos. Sin embargo, no debemos considerar una ley natural como una verdad *absoluta*. Futuros experimentos pueden obligarnos a modificar la ley. Medio siglo después, Johannes Kepler mejoró las ideas de Copérnico mostrando que los planetas no describen órbitas circulares sino elípticas. Para verificar una ley natural el científico diseña *experimentos*, para ver si las conclusiones que se deducen de la ley natural concuerdan con los resultados experimentales.



▲ FIGURA 1.1
Ilustración del método científico

Una **hipótesis** es un intento de explicación de una ley natural. Si la hipótesis es consistente con las pruebas experimentales, se la denomina teoría. Sin embargo, podemos utilizar este término en un sentido más amplio. Una **teoría** es un modelo o una manera de examinar la naturaleza que puede utilizarse para explicar los fenómenos naturales y hacer predicciones sobre los mismos. Cuando se proponen teorías diferentes o contradictorias, se elige generalmente la que proporciona las mejores predicciones. También se prefiere la teoría que requiere el menor número de suposiciones, es decir, la teoría más simple. Cuando pasa el tiempo y se acumulan nuevas evidencias experimentales, la mayor parte de las teorías científicas se modifican y algunas se desechan.

El **método científico** es la combinación de las observaciones y experimentos junto con la formulación de leyes, hipótesis y teorías. El método científico se ilustra mediante el diagrama de flujo de la Figura 1.1. A veces los científicos desarrollan un patrón de pensamiento en su campo del saber, conocido como un *paradigma*, cuyo éxito es grande al principio, pero después no lo es tanto. Puede ser necesario un nuevo paradigma. De alguna manera, el método de búsqueda que denominamos método científico es también un paradigma, y hay quien piensa que también necesita ser cambiado. Es decir, las distintas actividades de los científicos modernos son más complejas que la simple descripción del método científico aquí descrito*. En cualquier caso, el éxito científico no está garantizado si simplemente se siguen una serie de procedimientos semejantes a los de un libro de cocina.

Otro factor en el descubrimiento científico es la suerte. Muchos descubrimientos se han hecho de forma accidental. Por ejemplo, en 1839, el inventor americano Charles Goodyear estaba investigando un tratamiento para el caucho natural que lo hiciese menos frágil en frío y menos pegajoso en caliente. En el transcurso de su trabajo, derramó por accidente una mezcla de caucho y azufre sobre una placa caliente y descubrió que el producto resultante tenía exactamente las propiedades que estaba buscando. Otros descubrimientos casuales han sido los rayos X, la radiactividad y la penicilina. Por tanto, científicos e inventores necesitan estar siempre alerta ante las observaciones inesperadas. Quizás nadie ha sido más consciente de esto que Louis Pasteur, que escribió «La casualidad favorece a la mente que está preparada».

▲ Louis Pasteur (1822-1895). Este gran seguidor del método científico desarrolló la teoría de los gérmenes como causantes de la enfermedad, la esterilización de la leche por pasteurización y la vacuna contra la rabia. Para algunos es el médico más grande de todos los tiempos. En realidad no era médico, sino químico, de formación y de profesión,

1.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Se está realizando una correcta aplicación del método científico cuando se dice «la excepción confirma la regla»? Explíquese.

◀ Las respuestas a la Evaluación de conceptos se encuentran en el Apéndice G.

* W. Harwood, *JCST*, 33, 29 (2004). *JCST* es la abreviatura de *Journal of College Science Teaching*.

1.2 Propiedades de la materia

Las definiciones de química que se encuentran en los diccionarios incluyen los términos *materia*, *composición* y *propiedades*, como en la frase: «la química es la ciencia que trata de la composición y propiedades de la materia». En esta sección y en la siguiente se estudiarán algunas ideas básicas sobre estos tres términos, esperando que con ello se comprenda mejor el objeto la química.

La **materia** es todo lo que ocupa espacio, tiene una propiedad llamada *masa* y posee inercia. Cada ser humano es un objeto material. Todos ocupamos espacio y describimos nuestra masa por medio de una propiedad relacionada con ella, nuestro peso. (La masa y el peso se describen con más detalle en la Sección 1.4. La inercia se describe en el Apéndice B). Todos los objetos que vemos a nuestro alrededor son objetos materiales. Los gases de la atmósfera, aunque invisibles, son ejemplos de la materia, ocupan espacio y tienen masa. La luz solar *no* es materia sino una forma de energía. El concepto de energía se trata unos capítulos más tarde.

La **composición** se refiere a las partes o componentes de una muestra de materia y a sus proporciones relativas. El agua ordinaria está formada por dos sustancias más simples, hidrógeno y oxígeno, presentes en determinadas proporciones fijas. Un químico diría que la composición en masa del agua es de 11,19 por ciento de hidrógeno y 88,81 por ciento de oxígeno. El peróxido de hidrógeno, sustancia utilizada como blanqueante y desinfectante, también está formada por hidrógeno y oxígeno, pero tiene una composición diferente. El peróxido de hidrógeno está formado por 5,93 por ciento de hidrógeno y 94,07 por ciento de oxígeno en masa.

Las **propiedades** son las cualidades y atributos que podemos utilizar para distinguir una muestra de materia de otra. Las propiedades de la materia se agrupan generalmente en dos amplias categorías: propiedades físicas y propiedades químicas.

Las propiedades y transformaciones físicas

Una **propiedad física** es una propiedad que una muestra de materia tiene mientras no cambie su composición. Pueden establecerse visualmente en algunos casos. Así, podemos distinguir mediante el *color* entre el sólido de color marrón rojizo, llamado cobre, y el sólido de color amarillo, llamado azufre (Figura 1.2).

Con un martillo se pueden preparar hojas delgadas o láminas de cobre (*véase* la Figura 1.2). Los sólidos que tienen esta propiedad se dice que son *maleables*. El azufre no es maleable. Si golpeamos un trozo de azufre con un martillo, el trozo se deshace en forma de polvo. El azufre es *frágil*. Otras propiedades físicas del cobre, que no tiene el azufre, son la capacidad de ser estirado en forma de alambre (ductilidad) y la capacidad de conducir el calor y la electricidad.

Algunas veces una muestra de materia cambia su aspecto físico, es decir, experimenta una transformación física. En una **transformación física** pueden cambiar algunas de las propiedades físicas de la muestra de materia pero su composición permanece inalterada. Cuando el agua líquida se congela formándose agua sólida (hielo), sin duda el agua parece diferente y, en muchos sentidos, lo es. Sin embargo permanece inalterada la composición en masa del agua 11,19 por ciento de hidrógeno y 88,81 por ciento de oxígeno.

▶ FIGURA 1.2
Propiedades físicas del azufre y del cobre.
Una piedra de azufre (izquierda) se deshace en un polvo amarillo si se le da con un martillo. El cobre (derecha) se puede encontrar en grandes pepitas de cobre nativo que martilleando se puede convertir en una lámina delgada o estirar en un hilo.

Las propiedades y transformaciones químicas

En una **transformación química** o **reacción química**, una o más muestras de materia se convierten en nuevas muestras con composiciones diferentes. Por tanto, la clave para identificar una transformación química es observar un *cambio en la composición*. Cuando se quema un papel tiene lugar una transformación química. El papel es un material complejo, pero sus componentes principales son carbono, hidrógeno y oxígeno. Los productos principales de la combustión son dos gases, uno de ellos formado por carbono y oxígeno (dióxido de carbono) y el otro por hidrógeno y oxígeno (agua en forma de vapor). La capacidad de arder del papel es un ejemplo de propiedad química. Una **propiedad química** es la capacidad (o incapacidad) de una muestra de materia para experimentar un cambio en su composición bajo ciertas condiciones.

El cinc reacciona con una disolución de ácido clorhídrico produciéndose gas hidrógeno y una disolución acuosa de cloruro de cinc (Figura 1.3). La capacidad del cinc para reaccionar con el ácido clorhídrico es una de las propiedades químicas características del cinc. La incapacidad del oro para reaccionar con el ácido clorhídrico es una de las propiedades químicas del oro. El sodio reacciona no solo con el ácido clorhídrico sino también con el agua. El cinc, el oro y el sodio son similares en algunas de sus propiedades físicas. Por ejemplo, todos ellos son maleables y buenos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, el cinc, el oro y el sodio son bastante diferentes en sus propiedades químicas. El conocimiento de estas diferencias nos ayuda a comprender por qué el cinc, que no reacciona con el agua, puede utilizarse para hacer clavos y piezas de tejados y canalones, mientras que el sodio no. También podemos comprender por qué el oro es apreciado por ser químicamente inerte para hacer joyas y monedas; ni se oxida ni se altera. En nuestro estudio de la química veremos por qué las sustancias tienen propiedades diferentes y cómo estas diferencias determinan el uso que hacemos de los materiales.

▲ FIGURA 1.3
Una propiedad química del cinc y el oro: reacción con ácido clorhídrico.
El clavo cincado (galvanizado) reacciona con ácido clorhídrico produciendo burbujas de gas hidrógeno que se ven en la superficie del clavo. El brazalete de oro no se afecta por el ácido clorhídrico. En la fotografía, el cinc se ha consumido, quedando el hierro a la vista. La reacción del hierro con el ácido clorhídrico colorea la disolución ácida.

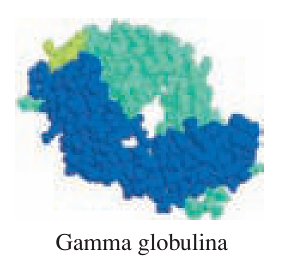
1.3 Clasificación de la materia

La materia está formada por unas unidades diminutas denominadas **átomos**. Un **elemento** químico es una sustancia formada por un *solo* tipo de átomos. Actualmente, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) reconoce 112 elementos y ¡*toda* la materia está formada únicamente por estos 112 tipos de átomos! Los elementos conocidos comprenden desde sustancias comunes como el carbono, el hierro y la plata, hasta sustancias poco frecuentes como el lutecio y el tulio. En la naturaleza podemos encontrar aproximadamente 90 de estos elementos. El resto no aparecen de forma natural y solamente podemos obtenerlos artificialmente. En la contracubierta delantera, se encuentra una lista completa de los elementos y también una ordenación especial de los mismos en forma de tabla, denominada *tabla periódica*. La tabla periódica, guía de los elementos para el químico, será descrita en el Capítulo 2 y la utilizaremos a lo largo de la mayor parte del texto.

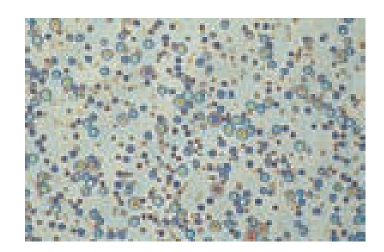
◀ La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es la autoridad mundial reconocida en nomenclatura y terminología químicas, en métodos estándar de medida, masas atómicas y muchas otras facetas de la química. Entre otras actividades, publica revistas, informes y bases de datos, generalmente disponibles en www.iupac.org

Los **compuestos** químicos son sustancias en las que se combinan entre sí los átomos de diferentes elementos. Los científicos han identificado millones de compuestos químicos diferentes. En algunos casos podemos aislar una molécula de un compuesto. Una **molécula** es la entidad más pequeña posible en la que se mantienen las mismas proporciones de los átomos constituyentes que en el compuesto químico. Una molécula de agua está formada por tres átomos: dos átomos de hidrógeno unidos a un solo átomo de oxígeno. Una molécula de peróxido de hidrógeno tiene dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno; los átomos de oxígeno están unidos entre sí y hay un átomo de hidrógeno unido a cada átomo de oxígeno. En cambio una molécula de la proteína de la sangre llamada gamma globulina, está formada por 19 996 átomos de solo cuatro tipos: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

◀ La identidad del átomo se establece por medio de su número atómico (véase Sección 2.3). Los informes recientes de elementos nuevos, como los elementos números 113 al 116 y el 118, no están confirmados. La caracterización de estos elementos «superpesados» es complicada; en cada experimento se producen unos pocos átomos y se desintegran casi instantáneamente.



Gamma globulina



▲ ¿Es una muestra homogénea, o heterogénea? Cuando se observa la leche homogeneizada al microscopio, se ve que consta de glóbulos grasos dispersos en un medio acuoso. La leche homogeneizada es una mezcla heterogénea.

La composición y las propiedades de un elemento o compuesto son uniformes en cualquier parte de una muestra, o en muestras distintas del mismo elemento o compuesto. Los elementos y compuestos se denominan **sustancias** (En sentido químico, el término *sustancia* debe utilizarse solamente para elementos y compuestos). Una *mezcla* de sustancias puede variar en composición y propiedades de una muestra a otra. Cuando una *mezcla* es uniforme en composición y propiedades en cualquier parte de una muestra determinada se dice que es una **mezcla homogénea** o una **disolución**. Una disolución acuosa de sacarosa (azúcar de caña) tiene un dulzor uniforme en cualquier parte de la disolución, pero el dulzor de otra disolución de sacarosa puede ser muy distinto si las proporciones de azúcar y agua son diferentes. El aire ordinario es una mezcla homogénea de varios gases, principalmente los *elementos* nitrógeno y oxígeno. El agua del mar es una disolución de los *compuestos* agua, cloruro de sodio (sal) y muchos otros. La gasolina es una mezcla homogénea o disolución de docenas de compuestos.

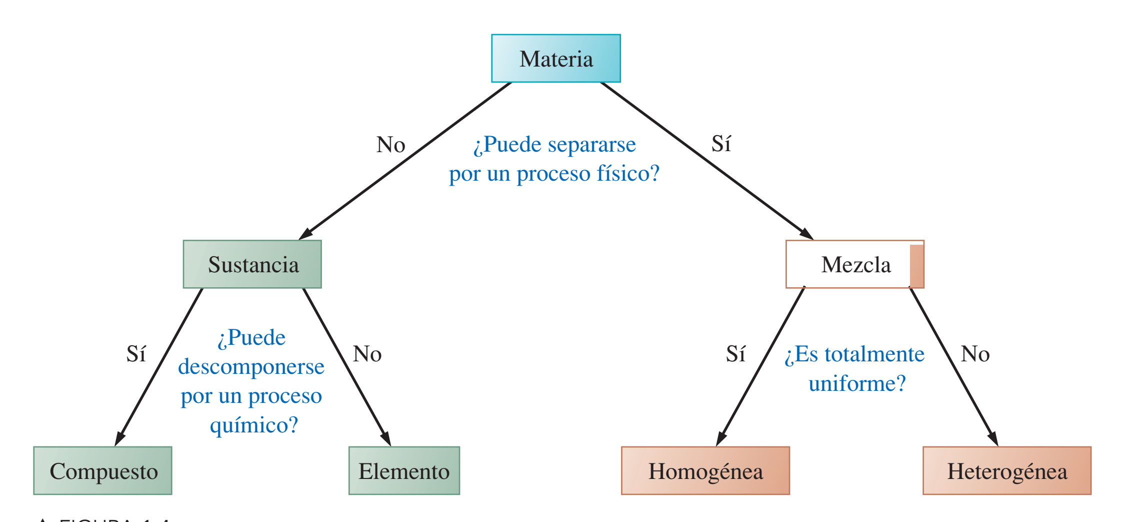
En las **mezclas heterogéneas**, como la formada por arena y agua, los componentes se separan en zonas diferenciadas. Por tanto, la composición y las propiedades físicas varían de una parte a otra de la mezcla. Una salsa para ensalada, una losa de hormigón y una hoja de una planta son todos ellos heterogéneos. Generalmente, es fácil distinguir las mezclas heterogéneas de las homogéneas. La Figura 1.4 muestra un esquema para clasificar la materia en elementos y compuestos y en mezclas homogéneas y heterogéneas.

Separación de mezclas

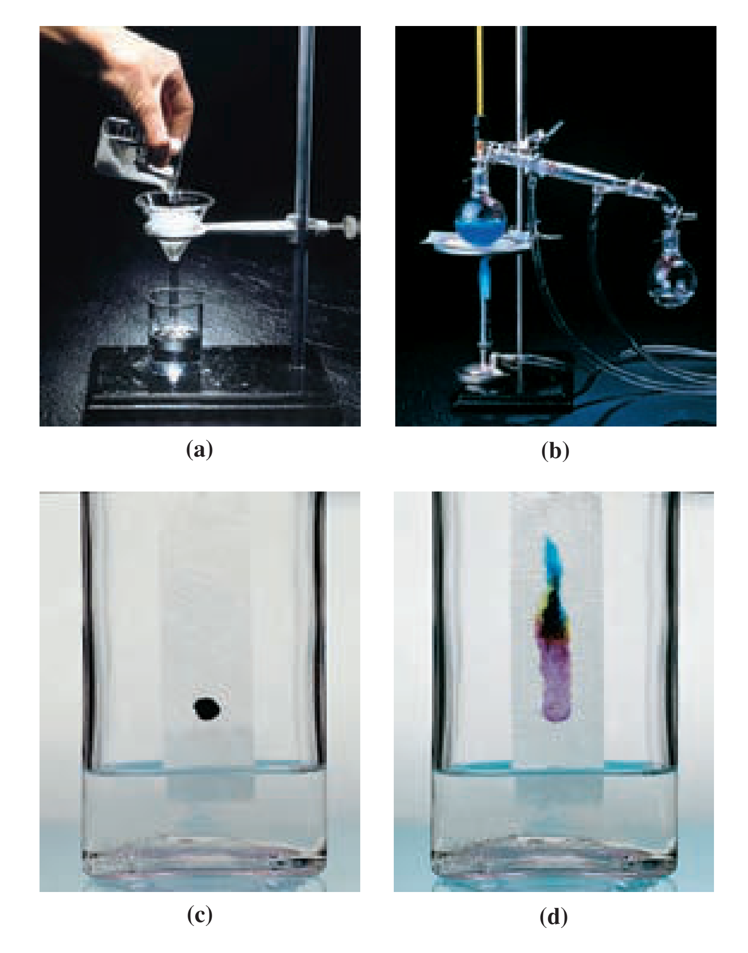
Los componentes de una mezcla pueden separarse mediante transformaciones *físicas* adecuadas. Pensemos otra vez en la mezcla heterogénea de arena y agua. Cuando echamos esta mezcla en un embudo provisto de un papel de filtro poroso, el agua líquida pasa a su través y la arena queda retenida en el papel. Este proceso de separación, de un sólido del líquido en el que se encuentra en suspensión, recibe el nombre de *filtración*. (*véase* la Figura 1.5a). Es probable que utilice este procedimiento en el laboratorio. Por otra parte, no se puede separar una mezcla homogénea (disolución) de sulfato de cobre(II) en agua por filtración porque todos los componentes pasan a través del papel. Sin embargo, podemos hervir la disolución de sulfato de cobre(II) en agua. El agua líquida pura se obtiene del vapor liberado al hervir la disolución. Cuando se ha separado toda el agua, el sulfato de cobre(II) permanece en el recipiente. Este proceso se denomina *destilación* (*véase* la Figura 1.5b).

► Lo que ayuda a distinguir las distintas clasificaciones de la materia es su composición, y más concretamente, las variaciones de composición.

► Además de disoluciones líquidas y gaseosas, puede haber disoluciones sólidas. Por ejemplo, algunas aleaciones.



▲ FIGURA 1.4
Esquema para clasificar la materia.
Una muestra de materia, o es una sustancia simple (un elemento o un compuesto), o es una mezcla de sustancias. A nivel molecular, un elemento consta de átomos de un solo tipo y un compuesto consta de dos o más tipos diferentes de átomos, normalmente unidos formando moléculas. En una mezcla homogénea, los átomos o moléculas están mezclados al azar, a nivel molecular. En una mezcla heterogénea, los componentes están físicamente separados como en una capa de moléculas de octano (un componente de la gasolina) flotando sobre una capa de moléculas de agua.



◀ FIGURA 1.5
Separación de mezclas: un proceso físico.
(a) Separación de una mezcla heterogénea por filtración: el sulfato de cobre(II) sólido queda retenido por el papel de filtro mientras el hexano líquido pasa a través del filtro. **(b)** Separación de una mezcla homogénea por destilación: el sulfato de cobre(II) se queda en el matraz de la izquierda mientras el agua pasa al matraz de la derecha por evaporación y posterior condensación a líquido. **(c)** Separación de los componentes de la tinta por cromatografía: puede verse una mancha oscura justo encima del nivel del agua, mientras el agua asciende por el papel. **(d)** El agua ha disuelto los componentes coloreados de la tinta, y estos componentes son retenidos en diferentes zonas del papel según sus diferentes adherencias al papel.

Otro método de separación disponible para los químicos modernos se basa en la distinta capacidad de los compuestos para adherirse a las superficies de varias sustancias sólidas como el papel o el almidón. Este es el fundamento de la técnica de *cromatografía*. La separación de tinta en un papel de filtro (*véase* la Figura 1.5c-d) ilustra los impresionantes resultados que se pueden obtener con esta técnica.

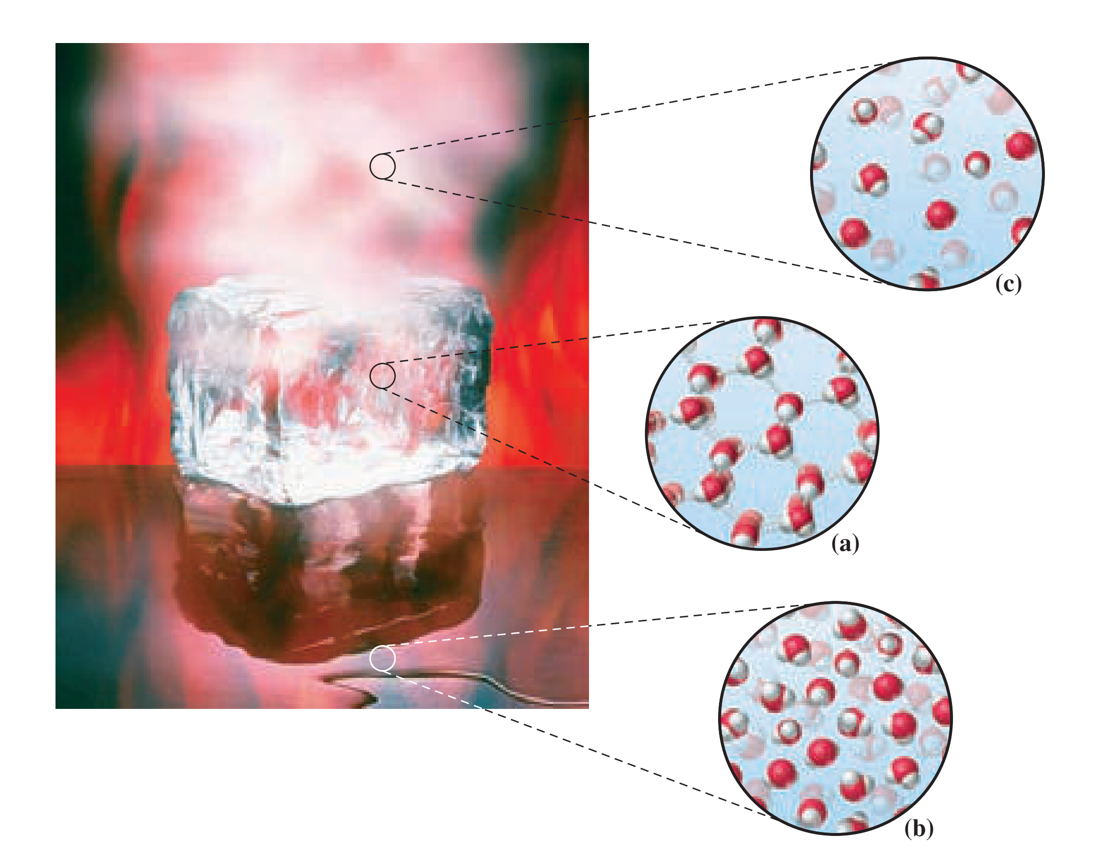
Descomposición de compuestos

Un compuesto químico mantiene su identidad durante las transformaciones físicas pero puede descomponerse en sus elementos constituyentes por medio de *transformaciones químicas*. Es más difícil descomponer un compuesto en sus elementos constituyentes que la mera separación física de las mezclas. La extracción del hierro de los minerales de óxido de hierro requiere un alto horno. La obtención de magnesio a partir de cloruro de magnesio a escala industrial requiere electricidad. Generalmente es más fácil convertir un compuesto en otros compuestos mediante reacción química que separar un compuesto en sus elementos constituyentes. Por ejemplo, cuando se calienta el dicromato de amonio se descompone en óxido de cromo(III), nitrógeno y agua. Esta reacción que se utilizaba en las películas para simular un volcán, se muestra en la Figura 1.6.

▲ FIGURA 1.6
Un cambio químico: descomposición del dicromato de amonio

Estados de la materia

La materia suele encontrarse en uno de los tres *estados*, sólido, líquido o gas. En un **sólido**, los átomos o moléculas están en contacto próximo, a veces en disposiciones muy organizadas que se llaman *cristales*. Un sólido tiene una forma definida. En un **líquido**, los átomos o moléculas están generalmente separados por distancias mayores que en un sólido. El movimiento de estos átomos o moléculas proporciona al líquido una de sus propiedades más características: la capacidad de fluir cubriendo el fondo y adoptando la forma del recipiente que lo contiene. En un **gas**, las distancias entre átomos o moléculas son



▶ FIGURA 1.7
Visión macroscópica y microscópica de la materia.
La imagen muestra un cubito de hielo sobre una superficie caliente y los tres estados del agua. Las tres ampliaciones muestran cómo los químicos conciben estos estados microscópicamente, representando las moléculas con dos hidrógenos unidos a un oxígeno. En el hielo (a), las moléculas están ordenadas regularmente en una matriz rígida. En el agua líquida (b), las moléculas están bastante ordenadas pero se mueven libremente. En el agua gaseosa (c), las moléculas están muy separadas.

mucho mayores que en un líquido. Un gas siempre se expande hasta llenar el recipiente que lo contiene. Dependiendo de las condiciones, una sustancia puede existir solo en uno de los estados de la materia, o puede estar en dos o tres estados. Así, cuando el hielo de una charca empieza a fundir en primavera, el agua está en dos estados, el sólido y el líquido (realmente en tres estados, si tenemos en cuenta el vapor del agua del aire en contacto con la charca). Los tres estados del agua se muestran en la Figura 1.7.

El punto de vista *macroscópico* se refiere a cómo percibimos la materia con nuestros ojos, a través de la apariencia externa de los objetos. El punto de vista *microscópico* describe la materia como los químicos la conciben: en función de los átomos y moléculas y de su comportamiento. En este texto describiremos muchas propiedades macroscópicas observables de la materia, pero para explicar estas propiedades frecuentemente recurriremos al nivel atómico o molecular, es decir, al nivel microcópico.

1.4 Medida de las propiedades de la materia. Unidades SI

▶ La información que no es numérica, como el color azul, es información *cualitativa*.

La química es una ciencia *cuantitativa*. Esto significa que en muchos casos podemos medir una propiedad de una sustancia y compararla con un patrón que tenga un valor conocido de la propiedad. Expresamos la medida como el producto de un *número* y una *unidad*. La unidad indica el patrón con el que hemos comparado la cantidad medida. Cuando decimos que la longitud del campo de fútbol es 100 yardas queremos decir que el campo es 100 veces mas largo que un patrón de longitud llamado yarda (yd). En esta sección introduciremos algunas unidades básicas de medida que son importantes para los químicos.

▶ La *definición del metro* se basó también en el espectro atómico de ^{86}Kr y se cambió por la actual de la velocidad de la luz en 1983. La velocidad de la luz se define actualmente como $2{,}99792458 \times 10^8$ m/s.

El sistema científico de medidas se llama *Système Internationale d'Unités* (Sistema Internacional de Unidades) y de forma abreviada **SI**. Es una versión moderna del sistema métrico, un sistema basado en la unidad de longitud llamada *metro* (m). El metro se definió originalmente como la diezmillonésima parte de la distancia del ecuador al Polo Norte. Esta longitud se trasladó a una barra metálica conservada en París. Desafortunadamente, la longitud de la barra está sometida a cambios con la temperatura y no pue-

TABLA 1.1 Magnitudes SI básicas

Magnitud física	Unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia[a]	mol	mol
Intensidad de corriente[b]	amperio	A
Intensidad luminosa[c]	candela	cd

[a] El mol se introduce en la Sección 2.7.
[b] La intensidad de corriente eléctrica se describe en el Apéndice B y en el Capítulo 20.
[c] La intensidad luminosa no se describe en este texto.

TABLA 1.2 Prefijos SI

Múltiplo	Prefijo
10^{18}	exa (E)
10^{15}	peta (P)
10^{12}	tera (T)
10^{9}	giga (G)
10^{6}	mega (M)
10^{3}	kilo (k)
10^{2}	hecto (h)
10^{1}	deca (da)
10^{-1}	deci (d)
10^{-2}	centi (c)
10^{-3}	mili (m)
10^{-6}	micro (μ)[a]
10^{-9}	nano (n)
10^{-12}	pico (p)
10^{-15}	femto (f)
10^{-18}	atto (a)
10^{-21}	zepto (z)
10^{-24}	yocto (y)

[a] Letra griega «mu».

de reproducirse exactamente. El sistema SI sustituye la barra patrón del metro por una magnitud que puede reproducirse en cualquier sitio: 1 metro es la distancia recorrida por la luz en el vacío en 1/299 792 458 de un segundo. La longitud es una de las siete magnitudes fundamentales del sistema SI (*véase* la Tabla 1.1). Cualquier otra magnitud tiene unidades que se derivan de estas siete. El sistema SI es un sistema *decimal*. Las magnitudes que difieren de la unidad básica en potencias de diez se indican por medio de prefijos escritos antes de la unidad básica. Por ejemplo, el prefijo *kilo* significa *mil veces* (10^3) la unidad básica y se abrevia por k. Así un *kiló*metro = 1000 metros o 1 km = 1000 m. La Tabla 1.2 muestra los prefijos SI.

La mayor parte de las medidas de la química se hacen en unidades SI. Algunas veces debemos convertir unas unidades SI en otras unidades SI, como cuando se convierten kilómetros a metros. Otras veces debemos convertir medidas expresadas en unidades que no son SI en unidades SI, o viceversa. En todos estos casos debemos utilizar un *factor de conversión* o una serie de factores de conversión, en un esquema denominado secuencia de conversión. En las secciones siguientes se verá como se resuelven problemas utilizando una secuencia de conversión. Este método de resolución de problemas se describe con más detalle en el Apéndice A.

◀ Es una buena idea memorizar los *prefijos SI más frecuentes* (tales como G, M, k, de, c, m, μ, n y p) porque no se puede vivir en el mundo científico sin conocer los prefijos SI.

Masa

Masa es la magnitud que mide la materia de un objeto. En el sistema SI, el patrón de masa es un *kilogramo* (kg), que es una unidad bastante grande para la mayoría de las aplicaciones químicas. Frecuentemente utilizamos la unidad *gramo* (g) que es aproximadamente la masa de tres pastillas de aspirina.

Peso es la fuerza con que la gravedad actúa sobre un objeto. Es directamente proporcional a la masa como se muestra en las ecuaciones siguientes.

$$W \propto m \;\text{ y }\; W = g \times m \tag{1.1}$$

◀ El símbolo $\propto$ significa «proporcional a» y puede ser reemplazado por el signo igual y una constante de proporcionalidad. En la expresión (1.1) la constante de proporcionalidad es la aceleración debida a la gravedad, *g*. *Véase* el Apéndice B.

Un objeto material tiene una masa constante (m), que no depende de cómo o dónde se mida. Por otra parte, su peso (W) puede variar debido a que la aceleración de la gravedad (g) varía un poco de unos puntos de la Tierra a otros. Así, un objeto que pesa 100,0 kg en San Petersburgo (Rusia), pesa solo 99,6 kg en Panamá (alrededor de un 0,4 por ciento menos). El mismo objeto pesaría solo unos 17 kg en la Luna. Aunque el peso varía de un lugar a otro, la *masa* del objeto es la *misma* en los tres lugares. Con frecuencia los términos *peso* y *masa* se utilizan de forma indistinta, pero solamente la *masa* es la medida de la cantidad de materia. Un dispositivo habitual en el laboratorio para medir la masa es la balanza.

El principio que se utiliza en la balanza es el de contrarrestar la fuerza con que actúa la gravedad sobre una masa desconocida con una fuerza de igual magnitud que puede medirse con precisión. En los modelos antiguos de balanzas esto se consigue a través de la fuerza de gravedad que actúa sobre objetos llamados *pesas* cuya masa se conoce con precisión. En los tipos de balanzas más frecuentes hoy en día en los la-

▲ Una balanza electrónica.

boratorios, las balanzas electrónicas, la fuerza que contrarresta a la gravedad es una fuerza magnética producida por el paso de una corriente eléctrica a través de un electroimán. Primero se equilibra la balanza cuando no hay ningún objeto sobre el plato. Cuando el objeto a pesar se coloca en el plato, la balanza se desequilibra. Para recuperar el equilibrio se debe hacer pasar por el electroimán una corriente eléctrica adicional. La magnitud de esta corriente adicional es proporcional a la masa del objeto que se está pesando y se establece su equivalencia con una lectura de masa que aparece en la escala de la balanza. Al margen se muestra la imagen de una balanza electrónica.

1.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Si se utiliza una balanza de dos platos o una balanza electrónica para determinar la masa de un mismo objeto en la Luna y en la Tierra, ¿se obtendrá el mismo resultado? Justifique su respuesta.

Tiempo

► La radiación electromagnética se estudia en la Sección 8.1.

En nuestra vida diaria medimos el tiempo en segundos, minutos, horas y años, dependiendo de si se trata de intervalos cortos (como el de una carrera de 100 m) o largos (como el tiempo que falta para la siguiente aparición del cometa Halley en el año 2062). Todas estas unidades se utilizan en el trabajo científico, aunque el patrón SI del tiempo es el *segundo* (s). No es fácil establecer un intervalo de tiempo de 1 segundo. Antiguamente se basaba en la duración de un día, pero este tiempo no es constante porque la velocidad de rotación de la tierra varía un poco. Más tarde, en 1956, se definió el segundo como 1/31 556 925,9747 de la duración del año 1900. El desarrollo de los relojes atómicos hizo posible una definición más precisa. El segundo es la duración de 9 192 631 770 ciclos de una determinada radiación emitida por átomos del elemento cesio conocido como cesio-133.

Temperatura

Para establecer una escala de temperatura se establecen arbitrariamente ciertos puntos fijos e incrementos de temperatura denominados grados. Dos puntos fijos habituales son la temperatura a la que funde el hielo y la temperatura a la que el agua hierve, ambos a la presión atmosférica estándar.*

En la escala **Celsius** el punto de fusión del hielo es 0 °C, el punto de ebullición del agua es 100 °C, y el intervalo entre ambos se divide en 100 partes iguales llamadas grados Celsius. En la escala de temperaturas **Fahrenheit** el punto de fusión del hielo es 32 °F, el punto de ebullición del agua es 212 °F, y el intervalo entre ambos se divide en 180 partes iguales llamadas grados Fahrenheit. La Figura 1.8 compara las escalas de temperatura Fahrenheit y Celsius.

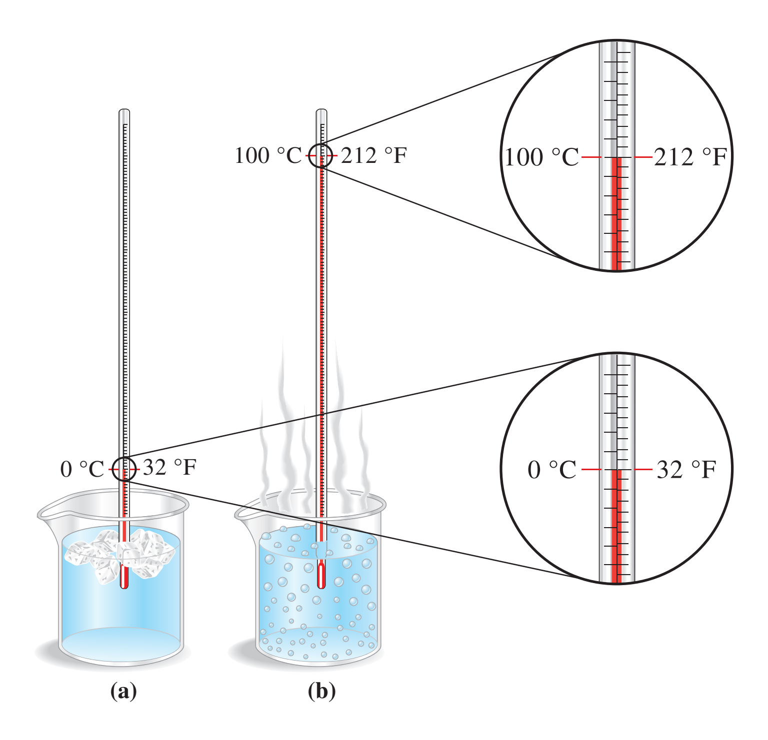
La escala de temperaturas SI se denomina escala **Kelvin** y asigna el valor cero a la temperatura más baja posible. Este cero, 0 K, tiene lugar a −273,15 °C. En el Capítulo 6 se discutirá en detalle la escala Kelvin de temperaturas, pero hay que resaltar:

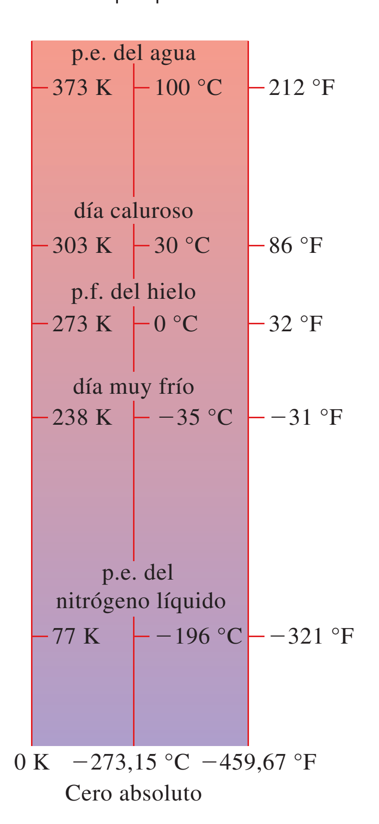
► El símbolo SI para la temperatura Kelvin es T, y para la temperatura Celsius es t, pero aquí se utilizará t(°C). Análogamente, la temperatura Fahrenheit se representará t(°F), pero este no está reconocido en SI.

- El intervalo unidad en la escala Kelvin, llamado *kelvin*, es igual que un grado Celsius.
- Cuando se escribe una temperatura Kelvin, no se utiliza el símbolo de grado. Se escribe 0 K o 300 K, pero no es correcto escribir 0 °K o 300 °K.
- La escala Kelvin es una escala absoluta; no hay temperaturas Kelvin negativas.

En el laboratorio se suelen medir temperaturas Celsius. Frecuentemente, estas temperaturas deben convertirse a temperaturas en la escala Kelvin, como por ejemplo para describir el comportamiento de los gases. Otras veces, deben convertirse temperaturas de la escala Celsius a la Fahrenheit y viceversa, especialmente en cálculos de ingeniería.

* La presión atmosférica estándar se define en la Sección 6.1. El efecto de la presión sobre los puntos de fusión y ebullición se describe en el Capítulo 12.





▲ FIGURA 1.8
Comparación de escalas de temperatura
(a) punto de fusión (p.f.) del hielo. **(B)** punto de ebullición (p.e.) del agua.

Las ecuaciones algebraicas que se dan a continuación permiten llevar a cabo con facilidad las conversiones de temperatura.

$$\text{Kelvin a partir de Celsius} \quad T(\text{K}) = t(^\circ\text{C}) + 273{,}15$$

$$\text{Fahrenheit a partir de Celsius} \quad t(^\circ\text{F}) = \frac{9}{5}t(^\circ\text{C}) + 32$$

$$\text{Celsius a partir de Fahrenheit} \quad t(^\circ\text{C}) = \frac{5}{9}[t(^\circ\text{F}) - 32]$$

Los factores 9/5 y 5/9 aparecen porque la escala Celsius utiliza 100 grados entre los dos puntos de referencia mientras que la escala Fahrenheit utiliza 180 grados: 180/100 = 9/5 y 100/180 = 5/9. El diagrama de la Figura 1.8 ilustra la relación entre las tres escalas de temperatura.

EJEMPLO 1.1 Conversión de temperaturas Fahrenheit y Celsius

La predicción de temperatura máxima en Nueva Delhi (India) para un determinado día es 41 °C. Esta temperatura, ¿es más alta o más baja que la máxima de 103 °F anunciada en Phoenix (Arizona) para ese mismo día?

Planteamiento

Se da una temperatura Celsius y se pide compararla con una temperatura Fahrenheit. Puede utilizarse una de las relaciones anteriores para convertir la temperatura Celsius en Fahrenheit. Utilizaremos la ecuación algebraica que expresa $t(^\circ\text{F})$ en función de $t(^\circ\text{C})$.

Resolución

$$t(^\circ\text{F}) = \frac{9}{5}t(^\circ\text{C}) + 32 = \frac{9}{5}(41) + 32 = 106\ ^\circ\text{F}$$

La predicción de temperatura en Nueva Delhi, 106 °F, es 3 °F más alta que la de Phoenix, 103 °F.

(continúa)

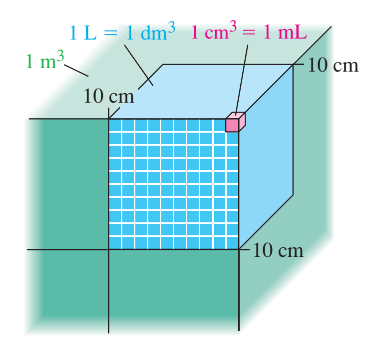
Conclusión

Para temperaturas $t(°C) > -40$ °C la temperatura Fahrenheit es mayor que la temperatura Celsius. Si la temperatura Celsius es menor que −40 °C, entonces $t(°F)$ es menor que (más negativa que) $t(°C)$. Véase la Figura 1.8. El apartado Evaluación de conceptos 1.3 insiste en la relación entre $t(°C)$ y $t(°F)$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una receta de cocina recomienda una temperatura de 350 °F para asar un trozo de carne. ¿Cuál es esta temperatura en la escala Celsius?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El motor de un automóvil lleva un anticongelante válido hasta −22 °C. ¿Protejerá este anticongelante el motor a temperaturas del orden de −15 °F?

Las respuestas a los Ejercicios Prácticos se dan en la página del Tutorial Mastering Chemistry: www. masteringchemistry.com.



▲ FIGURA 1.9
Comparación de algunas unidades métricas de volumen. El volumen mayor (mostrado parcialmente) es el patrón SI; 1 metro cúbico (m^3). Un cubo de 10 cm (1 dm) de arista (en azul) tiene un volumen de 1000 cm^3 (1 dm^3) y se llama litro (1 L). El cubito más pequeño tiene 1 cm de arista (en rojo) tiene un volumen de 1 cm^3 = 1 mL.

1.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Puede existir una temperatura a la cual $t(°C)$ y $t(°F)$ tengan el mismo valor? ¿Puede existir más de una temperatura de coincidencia? Explíquese.

Unidades derivadas

Las siete unidades que aparecen en la Tabla 1.1 son las unidades SI de las magnitudes fundamentales: longitud, masa, tiempo, etc. Muchas propiedades se expresan mediante combinaciones de estas magnitudes básicas o fundamentales. Las unidades de estas propiedades se denominan *unidades derivadas*. Por ejemplo, la velocidad es una distancia dividida por el tiempo necesario para recorrerla. La unidad de velocidad es la de longitud dividida por tiempo, como m/s o m s^{-1}. Algunas unidades derivadas tienen nombres especiales. Por ejemplo, la combinación kg m^{-1} s^{-2} se denomina *pascal* (Capítulo 6) y la combinación kg m^2 s^{-2} se denomina *julio* (Capítulo 7). El Apéndice C aporta otros ejemplos.

Una medida importante que los químicos expresan mediante unidades derivadas es el *volumen*. El volumen tiene unidades de $(\text{longitud})^3$ y la unidad SI de volumen es el *metro cúbico* (m^3). Las unidades de volumen más frecuentes son el *centímetro cúbico* (cm^3) y el *litro* (L). El litro se define como el volumen de 1000 cm^3, por lo que un *mililitro* (1mL) es igual a 1 cm^3. El litro es también igual a un *decímetro cúbico* (1 dm^3). La figura 1.9 muestra algunas unidades de volumen.

Otras unidades

Aunque en los Estados Unidos se acostumbra cada vez más a expresar distancias en kilómetros y volúmenes en litros, la mayor parte de las unidades empleadas en la vida diaria todavía no son unidades SI. Las masas se dan en libras, las dimensiones de las habitaciones en pies, etc. En esta obra no se utilizarán sistemáticamente estas unidades cotidianas, pero ocasionalmente, se introducirán en ejemplos y ejercicios al final del capítulo. En estos casos se darán las equivalencias o se podrán encontrar en la contracubierta posterior.

1.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué es tan importante escribir las unidades al lado de un número?

En 1993, la agencia espacial americana NASA empezó un programa de investigación sobre Marte que incluía una serie de misiones de exploración. En 1995 se planearon dos misiones que fueron llevadas a cabo al final de 1998 y comienzos de 1999. Las naves se llamaban *Mars Climate Orbiter (MCO)* y *Mars Polar Lander (MPL)* y fueron lanzadas el 11 de diciembre de 1998 y el 3 de enero de 1999, respectivamente.

Nueve meses y medio después del lanzamiento, la nave *MCO* debía encender su motor principal para alcanzar una órbita elíptica alrededor de Marte. El motor arrancó el 23 de septiembre de 1999, pero la misión fracasó cuando la nave entró en la atmósfera marciana según una órbita más baja que la esperada. La órbita era demasiado baja porque el ordenador del planeta tierra utilizaba las unidades de ingeniería británicas, mientras que el ordenador de la nave utilizaba unidades SI.

Este error de las unidades hizo que la *MCO* quedase a 56 km sobre la superficie marciana en vez de los deseados 250 km. A 250 km, la *MCO* habría entrado en la órbita elíptica deseada y no se habrían perdido 168 millones de dólares, que fue el coste de la misión.

◀ El desarrollo científico requiere *medidas cuantitativas* cuidadosas. Las teorías triunfan o fracasan según su grado de concordancia con los experimentos hasta la cuarta cifra significativa o más. La resolución de problemas, las unidades y el uso de cifras significativas (Sección 1.7) son importantes en todas las áreas de la ciencia.

1.5 La densidad, la composición porcentual y su utilización en la resolución de problemas

A lo largo del texto irán apareciendo conceptos nuevos sobre la estructura y comportamiento de la materia. Una manera de afianzar nuestra comprensión de algunos de estos conceptos es resolver problemas que relacionen las ideas que ya sabemos con aquellas que estamos intentando comprender. En esta sección introduciremos dos magnitudes que se necesitan frecuentemente para resolver problemas: la densidad y la composición porcentual.

Densidad

Ahí va un antiguo acertijo: «¿que pesa más una tonelada de ladrillos o una tonelada de plumas?» Si responde que lo mismo, demuestra comprender bien el significado de masa: una medida de la cantidad de materia. Los que respondan que los ladrillos pesan más que las plumas confunden los conceptos de masa y densidad. La materia está más concentrada en un ladrillo que en una pluma, es decir, la materia del ladrillo está confinada en un volumen menor. Los ladrillos son más densos que las plumas. La **densidad** es la razón de masa y volumen.

$$\text{densidad } (d) = \frac{\text{masa } (m)}{\text{volumen } (V)} \tag{1.2}$$

La masa y el volumen son magnitudes extensivas. Una **magnitud extensiva** *depende* del tamaño de la muestra observada. Sin embargo, si se divide la masa de una sustancia por su volumen, se obtiene la densidad, una magnitud intensiva. Una **magnitud intensiva** es *independiente* del tamaño de la muestra observada. Por tanto, la densidad del agua pura a 25 °C tiene un valor determinado, sea la de una muestra contenida en un matraz pequeño (masa pequeña/volumen pequeño) o la que llena una piscina (masa grande/volumen grande). Las propiedades intensivas son especialmente importantes en los estudios de química porque suelen utilizarse para identificar sustancias.

Las unidades básicas SI de masa y volumen son kilogramo y metro cúbico, respectivamente, pero los químicos generalmente expresan la masa en gramos y el volumen en centímetros cúbicos o mililitros. La unidad de densidad más frecuente es entonces gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o la unidad idéntica a ésta de gramos por mililitro (g/mL).

La masa de 1,000 L de agua a 4 °C es 1,000 kg. La densidad del agua a 4 °C es 1000 g/1000 mL = 1,000 g/ mL. A 20°C, la densidad del agua es 0,9982 g/mL. La densidad es una función de la temperatura porque el volumen cambia con la temperatura mientras que la masa permanece constante. Uno de los motivos por los que preocupa el calentamiento de la Tierra es porque si la temperatura media del agua del mar aumenta, el agua será menos densa. El volumen del agua del mar aumentará y el nivel del mar se elevará, sin considerar que el hielo continental funda.

La densidad de una sustancia depende, además de la temperatura, del estado de la materia. En general, los sólidos son más densos que los líquidos y ambos son más densos

que los gases. Sin embargo, existen coincidencias importantes. A continuación se dan los intervalos de los valores numéricos generalmente observados para las densidades. Estos datos pueden ser útiles para resolver problemas.

RECUERDE

que el conocimiento del *orden de magnitud* es una información importante para evitar errores. Si calculando la densidad de un sólido resulta el valor 0,05 g/cm^3 o 5,0 g/cm^3 para un gas, !hay que revisar los cálculos hechos hasta ese momento!

- Densidades de sólidos: desde 0,2 g/cm^3 hasta 20 g/cm^3.
- Densidades de líquidos: desde 0,5 g/mL hasta 3-4 g/mL.
- Densidades de gases: la mayoría del orden de unos pocos gramos por litro.

En general las densidades de los líquidos se conocen con más precisión que las de los sólidos (que pueden tener defectos en su estructura microscópica). Las densidades de los elementos y los compuestos también se conocen con más precisión que las de los materiales con composición variable (como la madera o el caucho).

Hay varias consecuencias importantes de las diferentes densidades de sólidos y líquidos. Un sólido insoluble que flote en un líquido es *menos* denso que el líquido, y desplaza *una masa* de líquido igual a su propia masa. Un sólido insoluble que se hunda hasta el fondo en un líquido es *más* denso que el líquido, y desplaza *un volumen* de líquido igual a su propio volumen. Los líquidos inmiscibles entre sí, se separan en dos capas distintas, con el líquido más denso en el fondo y el menos denso encima.

1.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué fracción de su volumen se sumergirá (aproximadamente) un bloque de madera de 1,00 kg (d = 0,68 g/cm^3) que flota en agua?

La densidad en las secuencias de conversión

RECUERDE

que en una secuencia de conversión deben cancelarse todas las unidades excepto la unidad deseada en el resultado final (véase el Apéndice A.5). Obsérvese que las magnitudes dadas y las calculadas suelen ser magnitudes *extensivas*, y que los factores de conversión suelen ser magnitudes *intensivas*.

Si medimos la masa de un objeto y su volumen, una simple división nos da su densidad. Una vez que conocemos la densidad de un objeto, podemos utilizarla como factor de conversión para obtener la masa o el volumen del objeto. Por ejemplo, un cubo de osmio de 1,000 cm de arista pesa 22,59 g. La densidad del osmio (el más denso de los elementos) es 22,59 g/cm^3. ¿Cual será la masa de otro cubo de osmio que tiene 1,25 pulgadas de arista (1 pulgada (in) = 2,54 cm)? Para resolver este problema podemos empezar con la relación entre el volumen de un cubo y la longitud de su arista, $V = l^3$. A continuación se puede establecer una *secuencia de conversión:*

$$\text{in osmio} \longrightarrow \text{cm osmio} \longrightarrow \text{cm}^3\text{ osmio} \longrightarrow \text{g osmio}$$

(convierte in a cm) (convierte cm a cm^3) (convierte cm^3 a g osmio)

$$?\ \text{g osmio} = \left[1{,}25\ \cancel{\text{in}} \times \frac{2{,}54\ \cancel{\text{cm}}}{1\ \cancel{\text{in}}}\right]^3 \times \frac{22{,}59\ \text{g osmio}}{1\ \cancel{\text{cm}^3}} = 723\ \text{g osmio}$$

La densidad del mercurio, el único metal que es líquido, es 13,5 g/mL a 25°C. Suponga que deseamos saber el volumen en mL de 1,000 kg de mercurio a 25°C. Debemos proceder de la siguiente manera: (1) asimilación de la información disponible, 1,000 kg de mercurio y d = 13,5 g/mL (a 25 °C); (2) identificación exacta de lo que intentamos determinar, un volumen en mililitros (que designaremos como mL de mercurio); (3) búsqueda de los factores de conversión necesarios. Para encontrar estos factores nos servirá de ayuda establecer la *secuencia de conversión:*

$$\text{kg mercurio} \longrightarrow \text{g mercurio} \longrightarrow \text{mL mercurio}$$

Necesitamos el factor 1000 g/kg para pasar de kilogramos a gramos. La densidad proporciona el factor para pasar de masa a volumen. Pero en este ejemplo es necesario utilizar la densidad de forma *inversa*, es decir,

$$?\ \text{mL mercurio} = 1{,}000\ \cancel{\text{kg}} \times \frac{1000\ \cancel{\text{g}}}{1\ \cancel{\text{kg}}} \times \frac{1\ \text{mL mercurio}}{13{,}5\ \cancel{\text{g}}} = 74{,}1\ \text{mL mercurio}$$

Los Ejemplos 1.2 y 1.3 también ponen de manifiesto que los cálculos numéricos en los que interviene la densidad son generalmente de dos tipos: obtención de la densidad a partir de medidas de masa y volumen, o bien el uso de la densidad como factor de conversión para relacionar la masa y el volumen.

EJEMPLO 1.2 Relación entre la densidad, la masa y el volumen

La barra cilíndrica de acero inoxidable representada a continuación, tiene una densidad de 7,75 g/cm^3. ¿Qué longitud de barra debemos cortar para separar 1,00 kg de acero? El volumen de un cilindro se encontrará en la contraportada posterior.

Planteamiento

Los datos son la densidad, d, y la masa, m, que debemos cortar. Dado que $d = m/V$, debemos despejar V y posteriormente sustituirlo en la fórmula del volumen del cilindro, $V = \pi r^2 h$, para calcular la longitud de barra, h. Aparecen dos unidades de masa (g y kg) y dos de longitud (in y cm) por lo que necesitaremos, al menos, dos conversiones de unidades. Para evitar errores, se incluyen las unidades en todos los cálculos intermedios.

Resolución

Resuelva la Ecuación (1.2) para V. La inversa de la densidad, $1/d$, es el factor de conversión para convertir la masa en volumen.

$$V = \frac{m}{d} = m \times \frac{1}{d}$$

Calcule el volumen de la barra que tenga 1,00 kg de masa. Habrá que utilizar el factor de conversión de kg a g.

$$V = 1{,}00\text{ kg} \times \frac{1000\text{ g}}{1\text{ kg}} \times \frac{1\text{ cm}^3}{7{,}75\text{ g}} = 129\text{ cm}^3$$

Resuelva $V = \pi r^2 h$, para calcular h. Asegúrese de que utiliza el radio de la barra (mitad de su diámetro) y que expresa el radio en centímetros.

$$h = \frac{V}{\pi r^2} = \frac{129\text{ cm}^3}{3{,}1416 \times (0{,}500\text{ in} \times 2{,}54\text{ cm}/1\text{ in})^2} = 25{,}5\text{ cm}$$

Conclusión

Una manera de comprobar este resultado es rehacer el problema a la inversa. Por ejemplo, calculamos $d = 1{,}00 \times 10^3$ g/[3,1416 × (1,27 cm)^2 × 25,5 cm] = 7,74 g/cm^3, que es muy próxima a la densidad dada en el enunciado. Podemos estar seguros de que el resultado $h = 25{,}5$ cm es correcto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para determinar la densidad del tricloroetileno, un líquido que se usa para desengrasar componentes electrónicos, se pesa un matraz vacío (108,6 g). Después se llena con 125 mL de tricloroetileno y se obtiene una masa total de 291,4 g. ¿Cuál es la densidad del tricloroetileno en gramos por mililitro?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Supóngase que, en lugar de la barra cilíndrica del Ejemplo 1.2, se desea preparar una esfera de cobre de 1,000 kg (d = 8,96 g/cm^3). ¿Cuál debe ser el radio de la bola?

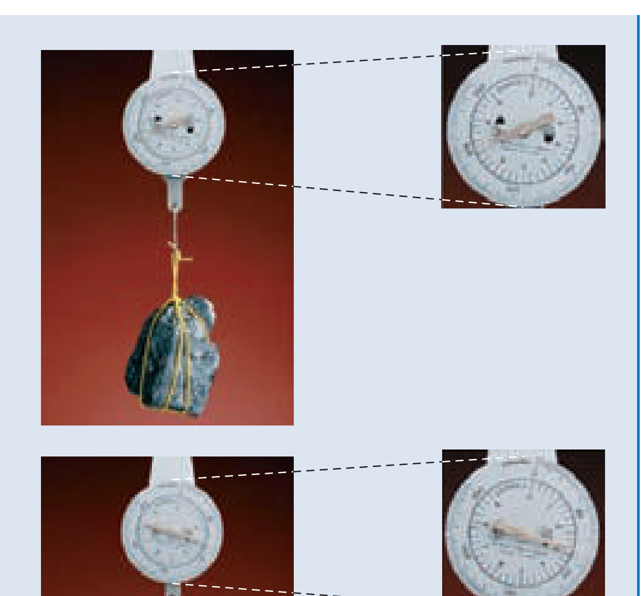
EJEMPLO 1.3 Determinación de la densidad de un sólido con forma irregular

En la Figura 1.10 se pesa un trozo de carbón dos veces, suspendido de una balanza. Cuando el sólido se suspende en el aire, pesa 156 g; y cuando se suspende en agua a 20 °C pesa 59 g. ¿cuál es la densidad del carbón? La densidad del agua a 20 °C es 0,9982 g cm^{-3}.

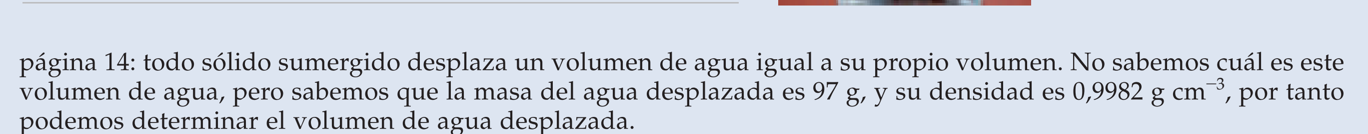
Planteamiento

Necesitamos la relación masa/volumen en el carbón. La masa es fácil de obtener, nos la proporciona la balanza cuando el carbón está suspendido en el aire: 156 g. ¿cuál es el volumen del trozo de carbón? El dato clave es la pesada de la piedra sumergida en agua. Cuando está sumergido, el carbón pesa menos de 156 g porque el agua ejerce un empuje hacia arriba que es igual a la diferencia entre las dos pesadas: 156 g − 59 g = 97 g. Recuerde la afirmación de la

(continúa)



► FIGURA 1.10
Determinación del volumen de un sólido irregular
Cuando el sólido se sumerge en un líquido, desplaza un volumen de líquido igual al suyo. Los datos necesarios para obtener el volumen son dos medidas de masa como se ilustra en las fotos; los cálculos se muestran en el Ejemplo 1.3.



página 14: todo sólido sumergido desplaza un volumen de agua igual a su propio volumen. No sabemos cuál es este volumen de agua, pero sabemos que la masa del agua desplazada es 97 g, y su densidad es 0,9982 g cm^{-3}, por tanto podemos determinar el volumen de agua desplazada.

Resolución

La masa de la piedra de carbón es 156 g. Sea m_{agua} la masa del agua desplazada, el volumen de agua desplazada se calcula:

$$V = \frac{m_{agua}}{d} = \frac{156\text{ g} - 59\text{ g}}{0{,}9982\text{ g/cm}^3} = 97\text{ cm}^3$$

El volumen del trozo de carbón es el mismo que el volumen de agua desplazada. Por tanto, la densidad del carbón es

$$d = \frac{156\text{ g}}{97\text{ cm}^3} = 1{,}6\text{ g/cm}^3$$

Conclusión

Para determinar la densidad de un objeto, hay que medir ambas, la masa y el volumen de ese objeto. El Ejemplo 1.3 muestra que no es preciso medir directamente el volumen. Los pasos seguidos en la resolución permiten deducir la siguiente relación:

(densidad del objeto)/(densidad del agua) = (peso del agua)/(peso en aire − peso en agua).

La expresión anterior muestra que se puede determinar la densidad de un objeto haciendo dos pesadas: una en el aire y otra en un fluido (como agua) de densidad conocida.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una probeta contiene 33,8 mL de agua. Se introduce una piedra de masa 28,4 g y el nivel del agua se eleva a 44,1 mL. ¿Cuál es la densidad de la piedra?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En la situación de la fotografía, cuando un cubo de hielo se funde completamente, ¿se derramará el agua del recipiente, bajará el nivel del agua o permanecerá inalterado? Explíquese.

La composición porcentual como factor de conversión

En la Sección 1.2 se describió la composición, como una característica para identificar una muestra de materia. Una forma habitual de expresar la composición es mediante los porcentajes. El porcentaje (*per centum* en latín) donde *per* significa «para cada» y *centum* significa «100». Así, el porcentaje es el número de partes de un componente en 100 partes del total. Decir que una muestra de agua de mar contiene 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio, significa que hay 3,5 g de cloruro de sodio por cada 100 g de agua de mar. Establecemos las relaciones en gramos ya que hablamos de porcentaje *en masa*. Podemos expresar este porcentaje escribiendo las siguientes razones

$$\frac{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}}{100 \text{ g agua de mar}} \quad \text{y} \quad \frac{100 \text{ g agua de mar}}{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}} \qquad \textbf{(1.3)}$$

En el Ejemplo 1.4, utilizaremos una de estas razones como factor de conversión.

EJEMPLO 1.4 Utilización de la composición porcentual como factor de conversión

Se desea obtener una muestra de 75 g de cloruro de sodio (sal de mesa) por evaporación hasta sequedad de una cierta cantidad de agua de mar que contiene 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio. ¿Qué volumen de agua de mar, en litros, debe utilizarse? Suponga que la densidad del agua de mar es 1,03 g/mL.

Planteamiento

La secuencia de conversión es: g de cloruro de sodio → g de agua de mar → mL de agua de mar → L de agua de mar. Para convertir g de cloruro de sodio a g agua de mar, necesitamos el factor de conversión de la expresión (1.3) con g agua de mar en el numerador y g cloruro de sodio en el denominador. Para convertir g de agua de mar a mL de agua de mar utilizamos la inversa de la densidad del agua de mar como factor de conversión. Para hacer la conversión final de mL de agua de mar a L de agua de mar, utilizamos la relación 1 L = 1000 mL.

Resolución

Siguiendo la secuencia de conversión descrita anteriormente, obtenemos

$$\begin{aligned} ?\text{ L agua de mar} &= 75 \text{ g cloruro de sodio} \times \frac{100 \text{ g agua de mar}}{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}} \\ &\times \frac{1 \text{ mL agua de mar}}{1{,}03 \text{ g agua de mar}} \times \frac{1 \text{ L agua de mar}}{1.000 \text{ mL agua de mar}} \\ &= 2{,}1 \text{ L agua de mar} \end{aligned}$$

Conclusión

Para resolver este problema, establecemos la secuencia de conversión y después consideramos los factores de conversión que se necesitan. Utilizaremos este método a lo largo del texto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos kilogramos de etanol hay en 25 L de una disolución de «gasohol» que contiene 90 por ciento en masa de gasolina y 10 por ciento en masa de etanol? La densidad del gasohol es 0,71 g/mL.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El alcohol de romero es una disolución al 70 por ciento en masa de alcohol isopropílico en agua. Si una muestra de 25,0 mL de este alcohol de romero contiene 15,0 mg de alcohol isopropílico, ¿cuál es la densidad de la disolución?

1.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuándo hay que multiplicar y cuándo dividir al hacer un problema con porcentajes?

Una forma habitual de utilizar un porcentaje es convertirlo en forma decimal (3,5 por ciento se convierte en 0,035) y después multiplicar o dividir por este decimal pero, a veces, los estudiantes no saben decidir lo que tienen que hacer. Esta dificultad se resuelve si el

(continúa)

porcentaje se expresa como un factor de conversión y se usa de forma que se produzca la cancelación de unidades adecuada. Recuerde también que

Si en el Ejemplo 1.4 no hubiéramos sido cuidadosos en la cancelación de las unidades y hubiéramos multiplicado por el porcentaje (3,5/100) en lugar de dividir (100/3,5), habríamos obtenido un valor numérico de $2{,}5 \times 10^{-3}$. Esta sería una muestra de 2,5 mL de agua de mar, que pesaría aproximadamente 2,5 g. Es evidente, que una muestra de agua de mar que *contiene* 75 g de cloruro de sodio debe tener una masa *mayor de* 75 g.

RECUERDE

que una respuesta numérica que vaya en contra del sentido común probablemente es incorrecta.

1.6 La incertidumbre en las medidas científicas

Todas las medidas están sometidas a error. Los instrumentos de medida están construidos de modo que se producen errores inherentes, denominados **errores sistemáticos**. Por ejemplo, una balanza de cocina podría dar lecturas consistentes pero que son 25 g demasiado altas, o un termómetro dar lecturas 2 °C demasiado bajas. Las limitaciones en la habilidad del experimentador o en la capacidad para leer un instrumento científico también conducen a errores y dan resultados que pueden ser demasiado altos o demasiado bajos. Estos errores se denominan **errores accidentales.**

► Los *errores accidentales* se observan por la dispersión de los datos y pueden tratarse eficazmente tomando el valor medio de muchas medidas. Por el contrario, los *errores sistemáticos* constituyen un problema para el científico experimental. No se aprecian con facilidad y deben evitarse mediante un método de calibración cuidadoso de muestras o resultados conocidos. Los errores sistemáticos influyen en la *exactitud* de una medida, mientras que los errores accidentales están relacionados con la *precisión* de las medidas.

La **precisión** se refiere al grado de reproducibilidad de la magnitud medida, esto es, la proximidad de los resultados cuando la misma cantidad se mide varias veces. La precisión de una serie de medidas es *alta*, o buena, si cada una de las medidas se desvía solamente una pequeña cantidad del valor medio. A la inversa, si hay una desviación grande entre las medidas, la precisión es *poca*, o baja. La **exactitud** se refiere a la proximidad de una medida a un valor aceptable, o valor «real». Las medidas de precisión alta no siempre son exactas, ya que podría existir un error sistemático grande. Un grupo de tres dardos muy próximos cerca del borde de una diana puede considerarse preciso pero no muy exacto si la intención fue disparar al centro de la diana. Aún así, los científicos se esfuerzan en conseguir una gran precisión en las medidas.

Para ilustrar estas ideas, considere la medida de la masa de un objeto utilizando las dos balanzas mostradas en la página 19. Una de ellas es una balanza monoplato, o granatario, que da la masa en gramos con solo una cifra decimal. La otra es una sofisticada balanza analítica que da la masa con cuatro cifras decimales. La siguiente tabla da los resultados obtenidos cuando se pesa el objeto tres veces en cada balanza. Para el granatario, la media de las medidas es 10,5 g con las medidas comprendidas entre 10,4 g y 10,6 g. Para la balanza analítica, la media de las medidas es 10,4978 g, con las medidas comprendidas entre 10,4977 y 10,4979 g. La dispersión de los datos obtenidos con el granatario (±0,1 g) es mayor que la obtenida con la balanza analítica (±0,0001 g). Así, los resultados obtenidos utilizando el granatario tienen menor precisión que los obtenidos utilizando la balanza analítica.

1.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un conjunto de medidas, ¿puede ser preciso sin ser exacto? ¿Puede la media de un conjunto de medidas ser exacta y las medidas individuales no ser precisas? Explíquelo.

	Granatario	Balanza analítica
Tres medidas	10,5; 10,4; 10,6 g	10,4978; 10,4979; 10,4977 g
Valor medio	10,5 g	10,4978 g
Reproducibilidad	±0,1 g	±0,5 g
Precisión	baja o poca	alta o buena

1.7 Cifras significativas

Considere las siguientes medidas hechas en una balanza de poca precisión: 10,4, 10,2 y 10,3 g. El resultado que se daría es la media, es decir, 10,3 g.

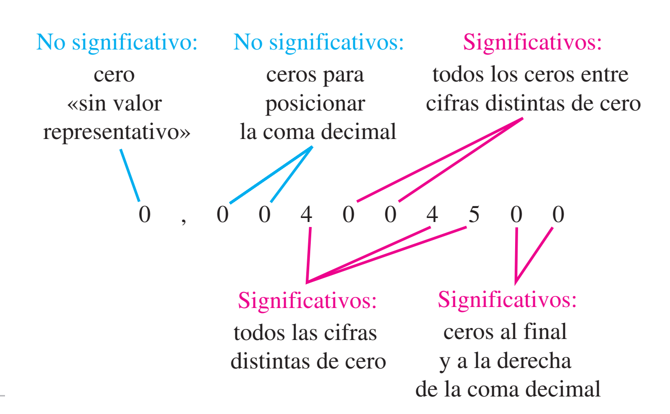
Un científico interpretaría estos resultados de forma que los dos primeros dígitos, 10, se conocen con certeza, y el último dígito, 3, tiene error puesto que fue estimado. Es decir, la masa se conoce solo hasta la aproximación de 0,1 g, hecho que podríamos expresar escribiendo 10,3 ± 0,1 g. Para un científico, la medida 10,3 g significa que tiene *tres* **cifras significativas**. Si expresamos esta masa en kilogramos en lugar de gramos, 10,3 g = 0,0103 kg, la medida viene también expresada por *tres* cifras significativas, incluso aunque se muestren más de tres dígitos. Para las medidas en la balanza analítica, se daría el valor 10,3107 g, un valor con *seis* cifras significativas. El número de cifras significativas en una medida es una indicación de la capacidad del dispositivo de medida y de la precisión de las medidas.

Con frecuencia necesitamos determinar el número de cifras significativas en una magnitud numérica. Las reglas para hacer esto se indican en la Figura 1.11 y son las siguientes:

- Todos los dígitos distintos de cero son significativos.
- Los ceros también son significativos pero con dos importantes *excepciones* para cantidades menores que la unidad. Todos los ceros (1) que preceden a la coma decimal, o que siguen (2) a la coma decimal y preceden al primer dígito distinto de cero, *no* son significativos.
- El caso de ceros terminales que preceden a la coma decimal en cantidades mayores de la unidad es *ambiguo*.

La cantidad 7500 es un ejemplo de caso ambiguo.

¿Queremos decir 7500 m con una precisión de un metro?, ¿de 10 m? Si todos los ceros son significativos, si el valor tiene *cuatro* cifras significativas, podemos escribir 7500, m. Es decir, escribiendo una coma decimal, que por otra parte no es necesaria, se indica



▶ FIGURA 1.11
Determinación del número de cifras significativas.
El número 0,004004500 tiene siete cifras significativas. Todos los dígitos distintos de cero son significativos, y también algunos de los ceros.

que todos los ceros anteriores a la coma decimal son significativos. Esta técnica no ayuda si solamente uno de los ceros o ningún cero es significativo. La mejor solución entonces es utilizar la notación exponencial. (Revise el Apéndice A si es necesario). El coeficiente establece el número de cifras significativas y la potencia de diez sitúa la coma decimal.

2 cifras significativas	*3 cifras significativas*	*4 cifras significativas*
$7{,}5 \times 10^3$ m	$7{,}50 \times 10^3$ m	$7{,}500 \times 10^3$ m

Cifras significativas en los cálculos numéricos

La precisión no puede aumentar ni disminuir en los cálculos en que intervienen las magnitudes medidas. Hay varios métodos para determinar cómo expresar con precisión el resultado de un cálculo, pero normalmente es suficiente con observar algunas reglas sencillas respecto a las cifras significativas.

▶ Una regla más exacta sobre la multiplicación/división es que el resultado debe tener aproximadamente el mismo error relativo (expresado en partes por cien, porcentaje, o partes por mil) que la magnitud conocida con menor precisión. Normalmente la regla de las cifras significativas está de acuerdo con este requisito aunque puede fallar en algunas ocasiones (*véase* el Ejercicio 67).

El resultado de una multiplicación o una división puede tener como máximo tantas cifras significativas como la magnitud que se conoce con *menor* precisión en el cálculo.

En la siguiente multiplicación en cadena para determinar el volumen de un bloque rectangular de madera, debemos redondear el resultado a *tres* cifras significativas. La Figura 1.12 puede ayudar a comprender esto.

$$\underset{(4\ \textit{cif. sig.})}{14{,}79\ \text{cm}} \times \underset{(4\ \textit{cif. sig.})}{12{,}11\ \text{cm}} \times \underset{(3\ \textit{cif. sig.})}{5{,}05\ \text{cm}} = \underset{(3\ \textit{cif. sig.})}{904\ \text{cm}^3}$$

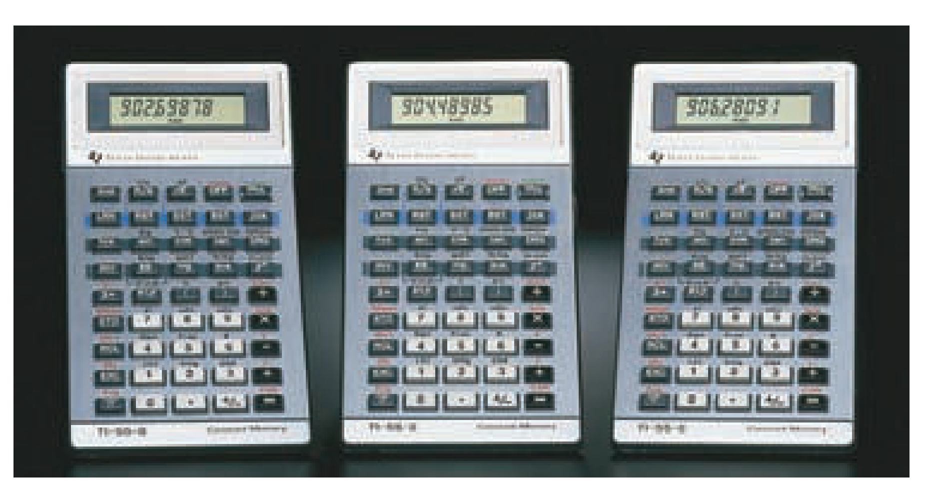
Al sumar y restar números la regla que se aplica es la siguiente

El resultado de la suma o la resta debe expresarse con el mismo número de cifras decimales que la magnitud con *menos* cifras decimales.

▶ En la adición y sustracción el *error absoluto* en el resultado no puede ser menor que el error absoluto en la magnitud conocida con menor precisión. En la suma de la derecha, el error absoluto en una magnitud es ±0,1 g; en otra, ±0,01 g y en la tercera, ±0,001 g. La suma *debe* expresarse con un error absoluto de ±0,1 g.

Considere la siguiente suma de masas

$$\begin{array}{r} 15{,}02\ \text{g} \\ 9986{,}0\ \ \ \text{g} \\ 3{,}518\ \text{g} \\ \hline 10\,004{,}538\ \text{g} \end{array}$$



▲ FIGURA 1.12
Cifras significativas en la multiplicación.
Al obtener el producto 14,79 cm × 12,11 cm × 5,05 cm, la cantidad conocida con menos precisión es 5,05 cm. Las calculadoras muestran los productos de 14,79 y 12,11 por 5,04, 5,05 y 5,06; respectivamente. En los tres resultados solamente los dos primeros dígitos «90…» coinciden. Las diferencias aparecen en el tercero. No está justificado tomar dígitos más allá del tercero. Expresamos el volumen como 904 cm^3. Normalmente, en lugar de hacer un análisis detallado de este tipo, podemos utilizar una idea más simple: *El resultado de una multiplicación solo puede tener tantas cifras significativas como las que tenga la cantidad menos precisa.*

La suma tiene la misma incertidumbre, ±0,1 g, que el sumando que tenga el *menor* número de cifras decimales, 9986,0. Observe que este cálculo *no* está condicionado por las cifras significativas. De hecho la suma tiene más cifras significativas (6) que cualquiera de los sumandos.

◀ Más adelante necesitaremos aplicar las ideas sobre cifras significativas a los logaritmos. Este concepto se discute en el Apéndice A.

Hay dos situaciones en las que una de las magnitudes que aparece en el cálculo puede ser *exacta*, esto es, que no está afectada por errores en la medida. Esto puede ocurrir

- por definición (como 1 min = 60 s, o 1 in = 2,54 cm)
- como resultado de contar (como las *seis* caras en un cubo, o los *dos* átomos de hidrógeno en una molécula de agua).

Puede considerarse que los números *exactos* tienen un número ilimitado de cifras significativas.

1.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál de las siguientes definiciones de la longitud de 1 pulgada es más precisa?

1 in = 2,54 cm o 1 m = 39,37 in

Explíquelo.

◀ Como trabajo práctico de cifras significativas, revise los cálculos de la Sección 1.6. Observará que están de acuerdo con las reglas anteriores de cifras significativas.

Redondeo de los resultados numéricos

Para expresar 15,453 y 14775 con tres cifras significativas, escribiríamos: 15,5 y $1,48 \times 10^4$ respectivamente. Cuando necesitemos eliminar un dígito, es decir, redondear un número, la regla más simple a seguir es aumentar el último dígito en una unidad si el dígito eliminado es 5, 6, 7, 8, o 9 y dejar el último dígito sin cambiar si el dígito eliminado es 0, 1, 2, 3, o 4*. Para expresar 15,44 con tres cifras significativas se redondea a 15,4; y 15,45 se redondea a 15,5.

◀ Algunas personas prefieren la regla del *«redondeo del 5 a par»*. Así, 15,55 se redondea a 15,6 y 17,65 se redondea a 17,6. En la banca y con conjuntos de muchos datos, el redondeo necesita ser imparcial. Con un número pequeño de datos, esto es menos importante.

* C. J. Guare, J. Chem . Educ., **68**, 818 (1991).

EJEMPLO 1.5 Aplicación de las reglas sobre cifras significativas: multiplicación/división

Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número correcto de cifras significativas.

$$\frac{0{,}225 \times 0{,}0035}{2{,}16 \times 10^{-2}} = ?$$

Planteamiento

Observando las tres cantidades, vemos que la menos precisa es 0,0035, con *dos* cifras significativas. Nuestro resultado también debe contener únicamente *dos* cifras significativas.

Resolución

Cuando realizamos el cálculo utilizando una calculadora electrónica, el resultado obtenido es 0,0364583. En el planteamiento del problema indicamos que el resultado debe redondearse a dos cifras significativas, y así el resultado se expresará adecuadamente como 0,036 o como $3{,}6 \times 10^{-2}$.

Conclusión

Para comprobar cualquier error en el cálculo, podemos estimar la respuesta correcta mediante un cálculo mental rápido usando los exponenciales. La respuesta sería $(2 \times 10^{-1})(4 \times 10^{-3})/(2 \times 10^{-2}) \approx 4 \times 10^{-2}$, y así es. Expresar los números en forma exponencial, puede ayudarnos a estimar rápidamente el resultado que nos daría la calculadora.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

$$\frac{62{,}356}{0{,}000456 \times 6{,}422 \times 10^{3}} = ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

$$\frac{8{,}21 \times 10^{4} \times 1{,}3 \times 10^{-3}}{0{,}00236 \times 4{,}071 \times 10^{-2}} = ?$$

EJEMPLO 1.6 Aplicación de las reglas sobre cifras significativas: adición/sustracción

Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número correcto de cifras significativas.

$$(2{,}06 \times 10^{2}) + (1{,}32 \times 10^{4}) - (1{,}26 \times 10^{3}) = ?$$

Planteamiento

Si el cálculo se realiza con una calculadora electrónica, se pueden introducir las cantidades tal como están escritas y expresar la respuesta obtenida con el número correcto de cifras significativas. Para determinar el número correcto de cifras significativas, identifique la cantidad mayor y después escriba las otras cantidades con la misma potencia de diez que aparece en la cantidad mayor. La respuesta no puede tener más dígitos después de la coma decimal que la cantidad con menor número de dígitos después de la coma.

Resolución

La cantidad mayor es $1{,}32 \times 10^{4}$, por tanto escribimos las otras dos cantidades como $0{,}0206 \times 10^{4}$ y $0{,}126 \times 10^{4}$. El resultado del cálculo debe redondearse a dos cifras decimales.

$$\begin{aligned}
&(2{,}06 \times 10^{2}) + (1{,}32 \times 10^{4}) - (1{,}26 \times 10^{3}) \\
&\quad = (0{,}0206 \times 10^{4}) + (1{,}32 \times 10^{4}) - (0{,}126 \times 10^{4}) \\
&\quad = (0{,}0206 + 1{,}32 - 0{,}126) \times 10^{4} \\
&\quad = 1{,}2146 \times 10^{4} \\
&\quad = 1{,}21 \times 10^{4}
\end{aligned}$$

Conclusión

Si vuelve a la nota del margen de la página 20, verá que hay otra forma de abordar este problema. Para determinar el error absoluto en la cantidad menos precisa, escribimos las tres cantidades como $(2{,}06 \pm 0{,}01) \times 10^2$, $(1{,}32 \pm 0{,}01) \times 10^4$ y $(1{,}26 \pm 0{,}01) \times 10^3$. Concluimos que $1{,}32 \times 10^4$ tiene el mayor error absoluto ($\pm 0{,}01 \times 10^4$), y así el error absoluto en el resultado del cálculo anterior es también $\pm 0{,}01 \times 10^4$. Por tanto, $1{,}2146 \times 10^4$ se redondea a $1{,}21 \times 10^4$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número adecuado de cifras significativas.

$$0{,}236 + 128{,}55 - 102{,}1 = ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas:

$$\frac{(1{,}302 \times 10^3) + 952{,}7}{(1{,}57 \times 10^2) - 12{,}22} = ?$$

Para trabajar con los ejemplos anteriores, probablemente utilizó una calculadora electrónica. La ventaja de la utilización de las calculadoras electrónicas es que no tenemos que escribir los resultados intermedios. En general, prescinda de los casos particulares en los que puede estar justificado el redondeo intermedio y almacene todos los resultados intermedios en su calculadora electrónica sin tener en cuenta las cifras significativas. Después, redondee al número correcto de cifras significativas solo en la respuesta final.

RECUERDE

que la adición y sustracción siguen una regla de cifras significativas y la multiplicación y división una regla diferente.

www.masteringchemistry.com

A finales de los años sesenta los científicos debatían acaloradamente el descubrimiento de una nueva forma de agua llamada poliagua. Para acceder a un examen del debate sobre la poliagua y la importancia del método científico para ayudar a la comunidad científica a alcanzar un consenso, puede ir a Atención a (Focus On) del Capítulo 1 (Aplicación del método científico: poliagua) en la página web de MasteringChemistry.

Resumen

1.1 El método Científico El **método científico** es un conjunto de procedimientos utilizados para desarrollar explicaciones de los fenómenos naturales y posiblemente predecir fenómenos adicionales. Las cuatro etapas fundamentales del método científico son (1) toma de datos mediante observaciones y experimentos; (2) reducción de los datos a expresiones matemáticas o verbales conocidas como **leyes naturales**; (3) propuesta de una explicación plausible de los datos a través de un **hipótesis**; (4) comprobación de la hipótesis a través de predicciones y experimentación adicional, conduciendo finalmente a un modelo conceptual denominado **teoría**, que explica la hipótesis, y a menudo, otras hipótesis relacionadas.

1.2 Propiedades de la materia La **materia** se define como cualquier cosa que ocupa espacio, posee masa y muestra inercia. La **composición** se refiere a los componentes de una muestra de materia y sus proporciones relativas. Las **propiedades** son las cualidades o atributos que distinguen la materia de una muestra de otra. Las propiedades de la materia pueden agruparse en dos grandes categorías: **físicas** y **químicas**. La materia puede sufrir dos tipos de cambios: los **cambios químicos** o **reacciones** son cambios en la composición; los **cambios físicos** son cambios en el estado o forma física y no afectan a la composición.

1.3 Clasificación de la materia Los bloques básicos de construcción de la materia se denominan **átomos**. La materia formada por una colección de un solo tipo de átomos se conoce como un **elemento**. Una muestra de materia compuesta por dos o más elementos se conoce como un **compuesto**. Una **molécula** es la entidad más pequeña de un compuesto que tiene las mismas proporciones de los átomos constituyentes que el compuesto. Los elementos y compuestos conjuntamente forman los tipos de materia denominados **sustancias**. Las **mezclas** de sustancias pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas (*véase* la Figura 1.4). Los tres estados de la materia son **sólido**, **líquido** y **gas**.

1.4 Medida de las propiedades de la materia. Unidades SI La química es una ciencia cuantitativa; esto sig-

nifica que las medidas químicas se expresan normalmente en términos de un número acompañado por una unidad. El sistema científico de medida, denominado *Système Internationale d'Unités* (abreviado **SI**), comprende siete magnitudes básicas (Tabla 1.1). La **masa** describe una cantidad de materia. El peso mide la fuerza de la gravedad sobre un objeto; el peso está relacionado con la masa pero es diferente a ella. Las escalas de temperatura utilizadas por los químicos son las escalas **Celsius** y **Kelvin**. La escala de temperatura **Fahrenheit**, utilizada en la vida diaria en los Estados Unidos, también se utiliza en algunas áreas industriales. Las tres escalas pueden relacionarse algebraicamente (*véase* la Figura 1.8).

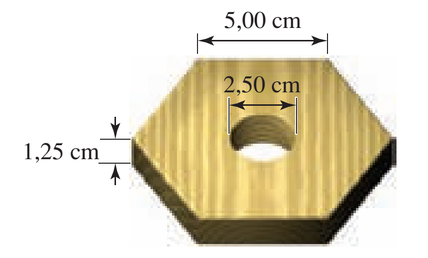
1.5 La densidad, la composición porcentual y su utilización en la resolución de problemas La masa y el volumen son **propiedades extensivas**; *dependen* de la cantidad de materia en la muestra. La **densidad** es la razón de la masa de una muestra y su volumen, es una **propiedad intensiva**, una propiedad *independiente* de la cantidad de materia de la muestra. La densidad se utiliza como un factor de conversión en una gran variedad de cálculos.

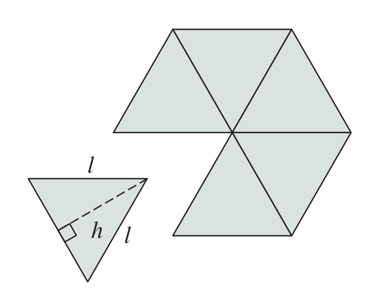
1.6 La incertidumbre en las medidas científicas Las medidas están sujetas a errores **sistemáticos** y **accidentales**. Al realizar una serie de medidas, el grado en el que las medidas están de acuerdo entre sí se conoce como **precisión** de la medida. El grado en el que las medidas están de acuerdo con el valor real, se conoce como **exactitud** de la medida.

1.7 Cifras Significativas Es importante usar el número apropiado de **cifras significativas** ya que evita sugerir que una cantidad calculada tiene un mayor grado de precisión en el permitido por la precisión de las cantidades originalmente medidas. La precisión de una respuesta no puede ser mayor que la precisión de los números utilizados en el cálculo. Además, para indicar el número correcto de cifras significativas en una cantidad calculada, es importante conocer las reglas para redondear los resultados numéricos.

Ejemplo de recapitulación

Considere un bloque de madera hexagonal de 58,35 g que tiene 5,00 cm de lado y 1,25 cm de espesor, con un agujero de 2,50 cm de diámetro perforado en el centro. También se dan las densidades del hexano liquido (d = 0,667 g/mL) y del decano líquido (d = 0,845 g/mL) Suponga que la densidad de una mezcla de los dos líquidos es función lineal del porcentaje en volumen de la disolución. Determine el porcentaje en volumen del hexano necesario en la disolución para que el bloque de madera hexagonal empiece a flotar en la disolución.





Planteamiento

El primer objetivo es determinar la densidad del bloque de madera, $d = m/V$. Se conoce la masa, de forma que el cálculo crítico es el volumen. La clave para calcular el volumen es identificar que el volumen del bloque es la diferencia entre dos volúmenes: el volumen del bloque si no hubiera agujero *menos* el volumen del agujero cilíndrico. El segundo objetivo será escribir una ecuación sencilla que relacione la densidad con el porcentaje en volumen de la disolución líquida. Después, resolver esa ecuación para el porcentaje en volumen de hexano que forma una disolución con una densidad igual a la densidad calculada para la madera.

Resolución

El bloque sólido hexagonal puede dividirse en seis bloques más pequeños, siendo cada uno un triángulo equilátero de longitud l y altura h. El área del triángulo viene dada por la fórmula

$$A = \frac{1}{2}(\text{base} \times \text{altura}) = \frac{1}{2} \times l \times h$$

Solo se conoce la base, l (5,00 cm). Para expresar h en función de l, utilizamos el teorema de Pitágoras para el triángulo rectángulo dibujado, es decir, $a^2 + b^2 = c^2$, reorganizado de la forma $a^2 = c^2 - b^2$.

$$h^2 = l^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2 = l^2 - \frac{l^2}{4} = \frac{3l^2}{4} \quad \text{y} \quad h = \frac{\sqrt{3}}{2} \times l$$

Ahora, para el área de cada uno de los triángulos tenemos:

$$A = \frac{1}{2} \times l \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times l = \frac{\sqrt{3}}{4} \times l^2$$

Sustituyendo $l = 5{,}00$ cm y multiplicando el área por el espesor, 1,25 cm, obtenemos un volumen de

$$V = \frac{\sqrt{3}}{4} \times (5{,}00\ \text{cm})^2 \times 1{,}25\ \text{cm} = 13{,}5\ \text{cm}^3$$

El volumen del bloque hexagonal de madera sin el agujero cilíndrico, es el de seis bloques triangulares.

$$V = 6 \times 13{,}5\ \text{cm}^3 = 81{,}0\ \text{cm}^3$$

El volumen del agujero cilíndrico de radio 1,25 cm (la mitad del diámetro de 2,50 cm) y una altura de 1,25 cm es

$$V = \pi r^2 h = 3{,}1416 \times (1{,}25\ \text{cm}^2) \times 1{,}25\ \text{cm} = 6{,}14\ \text{cm}^3$$

El volumen del bloque de madera es la diferencia

$$V = 81{,}0\ \text{cm}^3 - 6{,}14\ \text{cm}^3 = 74{,}9\ \text{cm}^3$$

La densidad de la madera es

$$d = \frac{m}{V} = \frac{58{,}35\ \text{g}}{74{,}9\ \text{cm}^3} = 0{,}779\ \text{g/cm}^3\ \text{o}\ 0{,}779\ \text{g/mL}$$

La fórmula general para una relación lineal (línea recta) es

$$y = mx + b$$

En este caso, y representa la densidad, d, de la disolución (en g/mL) y x la fracción en volumen de hexano (porcentaje en volumen/100). Sustituyendo la densidad del decano puro en la ecuación, se observa que para $x = 0$; $b = 0{,}845$.

$$d = 0{,}845 = (m \times 0) + b$$

Ahora, utilizando la densidad del hexano puro $d = 0{,}667$, y los valores $x = 1{,}00$ y $b = 0{,}845$, se obtiene el valor de m.

$$d = 0{,}667 = (m \times 1{,}00) + 0{,}845$$
$$m = 0{,}667 - 0{,}845 = -0{,}178$$

La etapa final es encontrar el valor de x para una disolución que tiene la misma densidad que la madera: 0,779 g/mL.

$$d = 0{,}779 = -0{,}178x + 0{,}845$$
$$x = \frac{0{,}845 - 0{,}779}{0{,}178} = 0{,}37$$

La fracción de volumen del hexano es 0,37 y el porcentaje en volumen de la disolución es 37 por ciento de hexano y 63 por ciento de decano.

Evaluación

Hay un punto en el comienzo de este cálculo en el que se puede comprobar si nuestro trabajo es correcto. Hay dos posibilidades para la densidad del bloque de madera: (1) que sea menor de 1 g/cm^3 (prácticamente todas las madera flotan en el agua), y (2) que se encuentre entre 0,667 g/cm^3 y 0,845 g/cm^3. Si la densidad calculada de la madera estuviera fuera de este intervalo, el bloque de madera flotaría en ambos líquidos o se hundiría en ambos haciendo imposible el resto del cálculo.

Otro punto destacable en este cálculo es que están justificadas tres cifras significativas a lo largo de todo el cálculo. En este momento, como se hace la diferencia entre dos números de magnitudes similares, el número de cifras significativas disminuye de tres a dos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El magnalio es una mezcla sólida, una aleación de aluminio y magnesio. Un trozo de forma irregular de una muestra de magnalio se pesa dos veces, una vez en el aire y otra en aceite vegetal utilizando una balanza (*véase* la Figura 1.10). El peso en el aire es 211,5 g y el peso en aceite es 135,3 g. Si las densidades del aluminio puro, magnesio puro y aceite vegetal son 2,70 g/cm^3, 1,74 g/cm^3, y 0,926 g/cm^3, respectivamente, ¿cuál es el porcentaje en masa de magnesio en este trozo de magnalio? Suponga que la densidad de una mezcla de dos metales es una función lineal de la composición en porcentaje en masa.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una determinada muestra de agua de mar tiene una densidad de 1,027 g/cm^3 a 10 °C y contiene 2,67 por ciento en masa de cloruro de sodio. Dado que el cloruro de sodio tiene un 39,34 por ciento en masa de sodio y que la masa de un átomo de sodio es $3{,}817 \times 10^{-26}$ kg, calcule la máxima masa de sodio y el número máximo de átomos de sodio que pueden extraerse de una muestra de 1,5 L de agua de mar.

Ejercicios

(véanse también los Apéndices A-1 y A-5)

El método científico

1. ¿Cuáles son las principales razones para que se acepte una teoría en lugar de otra?
2. ¿Es posible predecir cuántos experimentos son necesarios para comprobar una ley natural? Explíquelo.
3. Una premisa importante entre los científicos es que existe un orden subyacente en la naturaleza. Einstein describió esta creencia con las siguientes palabras «Dios es astuto pero no malvado». ¿Qué cree que Einstein quiso decir con esta frase?
4. Describa en qué aspectos una ley científica difiere de una legislativa.
5. Describa qué características debe tener un experimento para poder comprobar una teoría.
6. Describa qué características debe tener una teoría científica.

Propiedades y clasificación de la materia

7. Indique si las siguientes propiedades de la materia son físicas o químicas.
   (a) Un clavo de hierro atraído por un imán;
   (b) Un trozo de papel se quema espontáneamente cuando su temperatura alcanza 451 °F;
   (c) Una estatua de bronce que adquiere un recubrimiento verde (pátina) con el tiempo;
   (d) Un bloque de madera que flota en el agua.
8. Indique si las siguientes propiedades son físicas o químicas.
   (a) Un trozo de manzana cortado que se vuelve marrón;
   (b) El contacto con una losa de mármol que produce sensación de frío;
   (c) El color azul del zafiro;
   (d) Un recipiente de cerámica que se endurece por cocción en un horno.
9. Indique si cada una de las siguientes muestras pertenecen a una sustancia pura o a una mezcla; y en el caso de ser una mezcla, si es homogénea o heterogénea.
   (a) aire fresco limpio;
   (b) una cuchara plateada;
   (c) sal de ajo;
   (d) hielo.
10. Indique si cada una de la siguientes muestras pertenecen a una sustancia pura o a una mezcla y, en el caso de ser una mezcla, si es homogénea o heterogénea.
   (a) una astilla de madera;
   (b) tinta roja;
   (c) agua destilada;
   (d) zumo de naranja exprimido fresco.
11. Sugiera procesos físicos para separar las siguientes mezclas.
   (a) limaduras de hierro y virutas de madera;
   (b) vidrio molido y sacarosa (azúcar de caña);
   (c) agua y aceite de oliva;
   (d) escamas de oro y agua.
12. ¿Qué tipo de transformación, física o química, es necesario llevar a cabo para realizar las siguientes separaciones? [*Sugerencia:* utilice una lista de los elementos.]
   (a) azúcar de una mezcla arena/azúcar;
   (b) hierro del óxido de hierro (herrumbre);
   (c) agua pura a partir de agua de mar;
   (d) agua a partir de lodos arenosos en agua.

Aritmética exponencial

13. Exprese los siguientes números con la notación exponencial. **(a)** 8950; **(b)** 10 700.; **(c)** 0,0240; **(d)** 0,0047; **(e)** 938,3; **(f)** 275 482.
14. Exprese los siguientes números en la forma decimal habitual. **(a)** $3{,}21 \times 10^{-2}$; **(b)** $5{,}08 \times 10^{-4}$; **(c)** $121{,}9 \times 10^{-5}$; **(d)** $16{,}2 \times 10^{-2}$.
15. Exprese cada uno de los siguientes valores en forma exponencial. Incluya las unidades en la respuesta cuando sea necesario.
   (a) la velocidad del sonido (a nivel del mar): 34 000 centímetros por segundo.
   (b) el radio ecuatorial de la Tierra: 6378 kilómetros.
   (c) la distancia entre los dos átomos de hidrógeno en la molécula de hidrógeno: 74 trillonésimas partes de un metro.
   (d) $\dfrac{(2{,}2 \times 10^{3}) + (4{,}7 \times 10^{2})}{5{,}8 \times 10^{-3}} =$
16. Exprese cada uno de los siguientes valores en forma exponencial. Incluya las unidades en la respuesta cuando sea necesario.
   (a) la radiación solar recibida por la Tierra: 173 mil billones de vatios.
   (b) el diámetro medio de la célula humana: 1 diezmillonésima de metro.
   (c) la distancia entre los centros de los átomos en la plata: 142 billonésimas de metro.
   (d) $\dfrac{(5{,}07 \times 10^{4}) \times (1{,}8 \times 10^{-3})^{2}}{0{,}065 + (3{,}3 \times 10^{-2})} =$

Cifras significativas

17. Indique si cada uno de los siguientes valores es un número exacto, o una magnitud medida afectada por alguna incertidumbre.
(a) el número de hojas de papel en una resma de papel;
(b) el volumen de leche en una botella de litro;
(c) la distancia entre la Tierra y el Sol;
(d) la distancia entre los centros de los dos átomos de oxígeno en la molécula de oxígeno.

18. Indique si cada uno de los siguientes valores es un número exacto o una magnitud medida afectada por alguna incertidumbre.
(a) el número de páginas de este texto;
(b) el número de días del mes de enero;
(c) el área de un solar en una ciudad;
(d) la distancia entre los centros de los átomos en una medalla de oro.

19. Exprese cada uno de los siguientes números con *cuatro* cifras significativas. **(a)** 3984,6; **(b)** 422,04; **(c)** 186 000; **(d)** 33 900; **(e)** $6{,}321 \times 10^4$; **(f)** $5{,}0472 \times 10^{-4}$.

20. ¿Cuántas cifras significativas se muestran en los siguientes números? Si el número queda indeterminado, explique por qué. **(a)** 450; **(b)** 98,6; **(c)** 0,0033; **(d)** 902,10; **(e)** 0,02173; **(f)** 7000; **(g)** 7,02; **(h)** 67 000 000.

21. Realice los siguientes cálculos: exprese el resultado de cada uno de los siguientes cálculos en forma exponencial y con el número adecuado de cifras significativas.
(a) $0{,}406 \times 0{,}0023 =$
(b) $0{,}1357 \times 16{,}80 \times 0{,}096 =$
(c) $0{,}458 + 0{,}12 - 0{,}037 =$
(d) $32{,}18 + 0{,}055 - 1{,}652 =$

22. Realice los siguientes cálculos: exprese cada número de la respuesta en forma exponencial y con el número apropiado de cifras significativas.
(a) $\dfrac{320 \times 24{,}9}{0{,}080} =$
(b) $\dfrac{432{,}7 \times 6{,}5 \times 0{,}002300}{62 \times 0{,}103} =$
(c) $\dfrac{32{,}44 + 4.9 - 0{,}304}{82{,}94} =$
(d) $\dfrac{8{,}002 + 0{,}3040}{13{,}4 - 0{,}066 + 1{,}02} =$

23. Realice los siguientes cálculos y mantenga el número apropiado de cifras significativas en cada resultado.
(a) $(38{,}4 \times 10^{-3}) \times (6{,}36 \times 10^5) =$
(b) $\dfrac{(1{,}45 \times 10^2) \times (8{,}76 \times 10^{-4})}{(9{,}2 \times 10^{-3})^2} =$
(c) $24{,}6 + 18{,}35 - 2{,}98 =$
(d) $(1{,}646 \times 10^3) - (2{,}18 \times 10^2) + [(1{,}36 \times 10^4) \times (5{,}17 \times 10^{-2})] =$
(e) $\dfrac{-7{,}29 \times 10^{-4} + \sqrt{(7{,}29 \times 10^{-4})^2 + 4(1{,}00)(2{,}7 \times 10^{-5})}}{2 \times (1{,}00)}$
[*Sugerencia*: La regla de las cifras significativas para la extracción de una raíz es la misma que para la multiplicación.]

24. Exprese el resultado de cada uno de los siguientes cálculos en forma exponencial y con el número adecuado de cifras significativas.
(a) $(4{,}65 \times 10^4) \times (2{,}95 \times 10^{-2}) \times (6{,}663 \times 10^{-3}) \times 8{,}2 =$
(b) $\dfrac{1912 \times (0{,}0077 \times 10^4) \times (3{,}12 \times 10^{-3})}{(4{,}18 \times 10^{-4})^3} =$
(c) $(3{,}46 \times 10^3) \times 0{,}087 \times 15{,}26 \times 1{,}0023 =$
(d) $\dfrac{(4{,}505 \times 10^{-2})^2 \times 1{,}080 \times 1.545{,}9}{0{,}03203 \times 10^3} =$
(e) $\dfrac{(-3{,}61 \times 10^{-4}) + \sqrt{(3{,}61 \times 10^{-4})^2 + 4(1{,}00)(1{,}9 \times 10^{-5})}}{2 \times (1{,}00)} =$
[*Sugerencia*: La regla de las cifras significativas para la extracción de una raíz es la misma que para la multiplicación.]

25. Una nota de prensa describiendo el viaje sin paradas del avión ultraligero Voyager, alrededor del mundo en 1986, incluyó los siguientes datos.
recorrido del vuelo: 25 012 mi
tiempo del vuelo: 9 días, 3 minutos, 44 segundos
capacidad del depósito de combustible: casi 9000 lb
combustible sobrante al final del vuelo: 14 gal.
Calcule con el número máximo de cifras significativas posibles:
(a) la velocidad media de la nave en kilómetros por hora;
(b) el consumo de combustible, en kilómetros por kilogramo de combustible (suponga una densidad de 0,70 g/mL para el combustible).

26. Utilice el concepto de cifras significativas para criticar la forma en que se presentó la siguiente información. «La reserva estimada y comprobada de gas natural a 1 de enero de 1982, era de 2 911 346 billones de pies cúbicos».

Unidades de medida

27. Realice las siguientes conversiones.
(a) 0,127 L = ____ mL;
(b) 15,8 mL = ____ L;
(c) 981 cm^3 = ____ L;
(d) 2,65 m^3 = ____ cm^3.

28. Realice las siguientes conversiones.
(a) 1,55 kg = ____ g;
(b) 642 g = ____ kg;
(c) 2896 mm = ____ cm;
(d) 0,086 cm = ____ mm.

29. Realice las siguientes conversiones de unidades no SI a unidades SI. (Utilice la información de la contraportada interior posterior cuando sea necesario.)
(a) 68,4 in = ____ cm;
(b) 94 ft = ____ m;
(c) 1,42 lb = ____ g;
(d) 248 lb = ____ kg;
(e) 1,85 gal = ____ dm^3;
(f) 3,72 qt = ____ mL.

30. Calcule los siguientes números:
(a) los metros cuadrados (m^2) en 1 kilómetro cuadrado (km^2);
(b) los centímetros cúbicos (cm^3) en 1 metro cúbico (m^3);
(c) los metros cuadrados (m^2) en 1 milla cuadrada (mi^2) (1 mi = 5280 ft).

31. ¿Cuál de las dos masas es mayor, 3245 μg o 0,00515 mg? Explíquelo.
32. ¿Cuál de las dos masas es mayor, 3257 mg o 0,000475 kg? Explíquelo.
33. Una unidad utilizada en hípica, que no es SI, es la mano, que tiene 4 pulgadas. ¿Cuál es la altura, en metros, de un caballo, que mide 15 manos de altura?
34. La unidad *estadio* se utiliza en carreras de caballos. Las unidades *cadena* y *eslabón* se utilizan en agrimensura. Hay exactamente 8 estadios en 1 mi, 10 cadenas en 1 estadio y 100 eslabones en 1 cadena. ¿Cuál es la longitud de 1 eslabón expresada en centímetros y con tres cifras significativas?
35. Un corredor alcanza la línea de 100 yardas en 9,3 s. A esta misma velocidad,
(a) ¿cuánto tardaría este corredor en recorrer 100,0 m?
(b) ¿cuál es la velocidad del corredor en metros por segundo?
(c) ¿cuánto tiempo tardaría el corredor en recorrer una distancia de 1,45 km?
36. Una unidad de masa que no es SI, utilizada en farmacia, es el grano (gr); (15 gr = 1,0 g). Una tableta de aspirina contiene 5,0 gr de aspirina. Un paciente artrítico de 155 lb de peso toma dos tabletas de aspirina diarias.
(a) ¿Qué cantidad de aspirina, expresada en miligramos, hay en las dos tabletas?
(b) ¿Cuál es la dosis de aspirina expresada en miligramos por kilo de peso?
(c) Con esta dosis diaria de tabletas de aspirina, ¿cuántos días tardaría en consumir 1,0 kg de aspirina?
37. El área de un terreno en unidades SI se mide en *hectáreas*, (1 hectárea = 1 hm^2). La unidad habitualmente utilizada en Estados Unidos para áreas de terrenos, es el *acre*. ¿Cuántos acres corresponden a una hectárea? (1 mi^2 = 640 acres, 1 mi = 5280 ft, 1 ft = 12 in).
38. En un libro de referencia de ingeniería, se encuentra que la densidad del hierro es 0,284 lb/in^3. ¿Cuál es la densidad en g/cm^3?
39. En un manual del usuario de un automóvil americano, se encuentra que la presión habitual para el funcionamiento óptimo de las ruedas del automóvil es 32 lb/in^2. ¿Cuál es el valor de esta presión expresada en gramos por centímetro cuadrado y en kilogramos por metro cuadrado?
40. El volumen de un glóbulo rojo de la sangre es aproximadamente $90{,}0 \times 10^{-12}$ cm^3. Suponiendo que los glóbulos rojos de la sangre son esféricos, ¿cuál es el diámetro de un glóbulo rojo, en milímetros?

Escalas de temperatura

41. Deseamos graduar un termómetro en temperaturas Celius y Fahrenheit. En la escala Celsius la marca de temperatura más baja está a −10 ºC, y la marca de temperatura más alta está a 50 ºC. ¿Cuáles son las temperaturas Fahrenheit equivalentes?
42. Las temperaturas máxima y mínima registradas en San Bernardino, California, son 118 y 17 ºF, respectivamente. ¿Cuáles son estas temperaturas en la escala Celsius?
43. El cero absoluto de temperatura es −273,15 ºC. ¿Sería posible conseguir una temperatura de −465 ºF? Explíquelo.
44. En una clase de economía doméstica se encarga un trabajo consistente en hacer un dulce que requiere una mezcla de azúcar fundido (234-240 ºF). Un estudiante pide prestado al laboratorio de química un termómetro que tiene un intervalo de −10 a 110 ºC para hacer esta tarea. ¿Servirá este termómetro para ello? Explíquelo.
45. Se decide establecer una nueva escala de temperatura en la que el punto de fusión del mercurio (−38,9 ºC) es 0 ºM y el punto de ebullición del mercurio (356,9 ºC) es 100 ºM. ¿Cuál sería **(a)** el punto de ebullición del agua en ºM?; y **(b)** la temperatura del cero absoluto en ºM?
46. Se decide establecer una nueva escala de temperatura en la que el punto de fusión del amoníaco (−77,75 ºC) es 0 ºA y el punto de ebullición del amoníaco (−33,35 ºC) es 100 ºA. ¿Cuál sería **(a)** el punto de ebullición del agua en ºA? y **(b)** la temperatura del cero absoluto en ºA?

Densidad

47. Una muestra de 2,18 L de ácido butírico, una sustancia presente en la mantequilla rancia, tiene una masa de 2088 g. ¿Cuál es la densidad del ácido butírico en gramos por mililitro?
48. Una muestra de 15,2 L de cloroformo a 20 ºC tiene una masa de 22,54 kg. ¿Cuál es la densidad del cloroformo a 20 ºC, en gramos por mililitro?
49. Para determinar la densidad de la acetona, se pesa dos veces un bidón de 55,0 gal. Este bidón pesa 75,0 lb cuando está vacío y 437,5 lb cuando se llena con acetona. ¿Cuál es la densidad de la acetona expresada en gramos por mililitro?
50. Para determinar el volumen de un recipiente de vidrio de forma irregular, el recipiente se pesa vacío (121,3 g) y lleno de tetracloruro de carbono (283,2 g). ¿Cuál es la capacidad de este recipiente, en mililitros, si la densidad del tetracloruro de carbono es 1,59 g/mL?
51. Una disolución que contiene 8,50 por ciento en masa de acetona y 91,5 por ciento en masa de agua, tiene una densidad de 0,987 g/mL. ¿Qué masa de acetona, en kilogramos, está presente en 7,50 L de esta disolución?
52. Una disolución contiene 10,05 por ciento en masa de sacarosa (azúcar de caña). ¿Qué masa de la disolución, en gramos, se necesita para una aplicación que requiere 1,00 kg de sacarosa?
53. Un fertilizante contiene 21 por ciento en masa de nitrógeno. ¿Qué masa de este fertilizante, en kilogramos, se necesita para una aplicación que requiere 225 g de nitrógeno?
54. Una muestra de vinagre, tiene una densidad de 1,006 g/mL y contiene 5,4 por ciento en masa de ácido acético. ¿Cuántos gramos de ácido acético se encuentran presentes en 1,00 L de este vinagre?
55. Calcule la masa de un bloque de hierro (d = 7,86 g/cm^3) con las siguientes dimensiones: 52,8 cm × 6,74 cm × 3,73 cm.
56. Calcule la masa de un cilindro de acero inoxidable (d = 7,75 g/cm^3) de 18,35 cm de altura y 1,88 cm de radio.

57. Se dan las siguientes densidades a 20 °C: agua, 0,998 g/cm^3; hierro, 7,86 g/cm^3; aluminio, 2,70 g/cm^3. Ordene los siguientes objetos por orden de masa *creciente*.
(a) una barra rectangular de hierro, de

$$81{,}5\ cm \times 2{,}1\ cm \times 1{,}6\ cm$$

(b) una lámina de aluminio, de

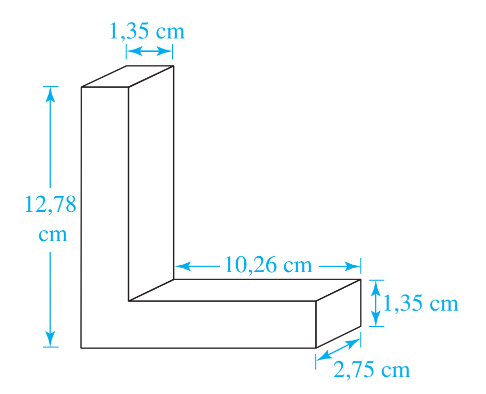
$$12{,}12\ m \times 3{,}62\ m \times 0{,}003\ cm$$

(c) 4,051 L de agua.

58. Para determinar la masa aproximada de un pequeño perdigón de cobre se ha llevado a cabo el siguiente experimento. Se cuentan 125 perdigones y se añaden a 8,4 mL de agua en una probeta; el volumen total es ahora de 8,9 mL. La densidad del cobre es 8,92 g/cm^3. Determine la masa aproximada de un perdigón suponiendo que todos tienen las mismas dimensiones.

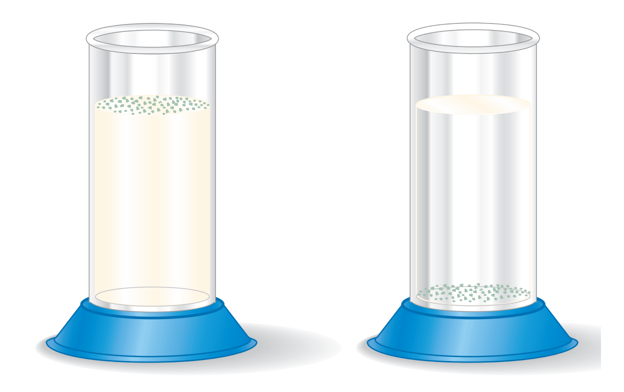
59. La densidad del aluminio es 2,70 g/cm^3. Un trozo cuadrado de lámina de aluminio, de 22,86 cm de lado, pesa 2,568 g. ¿Cuál es el espesor de esta lámina en milímetros?

60. La pieza angular dibujada a continuación está hecha en acero de densidad 7,78 g/cm^3. ¿Cuál es la masa en gramos de este objeto?



61. En la sangre normal hay aproximadamente $5{,}4 \times 10^9$ glóbulos rojos por mililitro. El volumen de un glóbulo rojo es aproximadamente $90{,}0 \times 10^{-12}\ cm^3$, y su densidad es 1,096 g/mL. ¿Cuántos litros de sangre completa serían necesarios para obtener 0,5 kg de glóbulos rojos?

62. Una técnica utilizada en su momento por los geólogos para medir la densidad de un mineral consiste en mezclar dos líquidos densos en la proporción necesaria para que floten los granos del mineral. Cuando se coloca una muestra de la mezcla en la que flota el mineral calcita en una de estas botellas, el peso es 15,4448 g. La botella vacía pesa 12,4631 g y cuando está llena de agua, pesa 13,5441 g. ¿Cuál es la densidad de la muestra de calcita? (Todas las medidas se realizan a 25 °C, y la densidad del agua a 25 °C es 0,9979 g/mL).



▲ A la izquierda, los granos del mineral calcita flotan en la superficie del bromoformo líquido (d = 2,890 g/mL). A la derecha, los granos se hunden al fondo del cloroformo líquido (d = 1,444 g/mL). Mezclando bromoformo y cloroformo en las proporciones necesarias para que los granos empiecen a flotar, se puede determinar la densidad de la calcita (Ejercicio 62).

Composición porcentual

63. En una clase de 76 estudiantes los resultados de un determinado examen fueron: 7 con la calificación A, 22 con B, 37 con C, 8 con D y 2 con F. ¿Cuál fue la distribución de notas expresada en porcentajes? es decir, porcentaje de A, porcentaje de B, y así sucesivamente.

64. Una clase de 84 estudiantes tuvo una distribución final de notas de: 18 por ciento A, 25 por ciento B, 32 por ciento C, 13 por ciento D, 12 por ciento F. ¿Cuántos estudiantes recibieron cada calificación?

65. Una disolución acuosa de sacarosa que contiene 28,0 por ciento en masa de sacarosa, tiene una densidad de 1,118 g/mL. ¿Qué masa de sacarosa, en gramos, está contenida en 3,50 L de esta disolución?

66. Una disolución acuosa que contiene 12,0 por ciento en masa de hidróxido de sodio, tiene una densidad de 1,131 g/mL. ¿Qué volumen, en litros, de esta disolución debe utilizarse si se necesitan 2,25 kg de hidróxido de sodio?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

67. De acuerdo con las reglas de las cifras significativas, el producto de las cantidades medidas 99,9 m y 1,008 m, debería expresarse con tres cifras significativas, 101 m^2. En este caso, sin embargo, sería más apropiado expresar el resultado con *cuatro* cifras significativas, 100,7 m^2. Explique por qué.

68. La siguiente expresión representa la densidad en función de la temperatura (t), entre 15 y 65 °C, de una disolución que contiene 6,38 por ciento en masa de para-diclorobenceno:

$$d(g/mL) = 1{,}5794 - 1{,}836 \times 10^{-3}\,(t - 15)$$

¿A qué temperatura tendrá esta disolución una densidad de 1,543 g/mL?

69. Una disolución utilizada para clorar una piscina contiene 7 por ciento en masa de cloro. El nivel de cloro ideal para la piscina es una parte por millón (1ppm). (1 ppm significa 1 g de cloro por 1 millón de gramos de agua). Si se suponen densidades de 1,10 g/mL para la disolución de cloro y 1,00 g/mL para el agua de la piscina, ¿qué volumen, en litros, de disolución de cloro, se necesita para conseguir un nivel de cloro de 1 ppm en una piscina de 18 000 galones de capacidad?

70. Se desea obtener una masa estándar de 1,000 kg cortando una barra de acero, de sección triángular (equilátero) cuyo lado es 2,50 in. La densidad del acero es 7,70 g/cm^3. ¿Cuántas pulgadas de longitud debe tener este trozo de barra?

71. El volumen de agua de mar en la Tierra es aproximadamente de 330 000 000 mi^3. Si el agua de mar tiene un 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio y una densidad de 1,03 g/mL, ¿cuál es la masa aproximada de cloruro de sodio, expresada en toneladas, disuelta en el agua de mar en la Tierra? (1 ton = 2000 lb)

72. El diámetro del alambre metálico, se especifica por su número de calibrado del estándar americano. Un alambre de calibre 16 tiene un diámetro de 0,05082 in. ¿Qué longitud de alambre, en metros, hay en un carrete de 1,00 lb de alambre de cobre de calibre 16? La densidad del cobre es 8,92 g/cm^3.

73. El magnesio se encuentra en el agua de mar en una proporción de 1,4 g de magnesio por kilogramo de agua de mar. ¿Qué volumen de agua de mar, en metros cúbicos, tendría que emplearse para producir $1{,}00 \times 10^5$ toneladas de magnesio? (1 ton = 2000 lb). Suponga una densidad de 1,025 g/mL para el agua de mar.

74. Una velocidad típica de depósito del polvo («lluvia de polvo») del aire no contaminado es 10 ton por milla cuadrada y por mes. **(a)** Exprese esta lluvia de polvo en miligramos por metro cuadrado y por hora. **(b)** Si el polvo tiene una densidad media de 2 g/cm^3, ¿cuánto tiempo tardaría en acumularse una capa de polvo de 1 mm de espesor?

75. En los EEUU, el volumen de agua de regadío se expresa en acres-pie. Un acre-pie es un volumen de agua suficiente para cubrir un acre de tierra con una altura de agua de 1 ft. (640 acres = 1 mi^2; 1 mi = 5280 ft). El principal lago del Proyecto Hidrológico de California es el lago Oroville, cuya capacidad de almacenamiento de agua es de $3{,}54 \times 10^6$ acres-pie. Exprese el volumen del lago Oroville en **(a)** pies cúbicos; **(b)** metros cúbicos; **(c)** galones U.S.

76. Un termómetro Fahrenheit y otro Celsius se introducen en el mismo medio. ¿A qué temperatura Celsius corresponde una lectura numérica en el termómetro Fahrenheit
(a) 49º menos que la del termómetro Celsius?
(b) doble de la del termómetro Celsius?
(c) una octava parte de la del termómetro Celsius?
(d) 300º más alta que la del termómetro Celsius?

77. La ilustración que acompaña a este problema muestra una probeta de 100,0 mL medio llena con 8,0 g de tierra de diatomeas, un material que consta fundamentalmente de sílice y se usa como un medio filtrante en las piscinas. ¿Cuántos mililitros de agua se requieren para llenar la probeta hasta la marca de 100,0 mL? La tierra de diatomeas es insoluble en agua y tiene una densidad de 2,2 g/cm^3.

78. El dispositivo que se representa en el dibujo a continuación, es un picnómetro que se utiliza para la determinación de densidades. A partir de los datos presentados a continuación y de la densidad del agua a 20 ºC (0,99821 g/mL), determine la densidad del metanol, en gramos por mililitro.

79. Si el picnómetro del Ejercicio 78 se llena con etanol a 20 ºC en lugar de metanol, la masa observada es 33,470 g. ¿Cuál es la densidad del etanol? ¿Con qué precisión podría determinar la composición de una disolución etanol-metanol midiendo su densidad en un picnómetro? Suponga que la densidad de la disolución es una función lineal del porcentaje en volumen.

80. Un picnómetro (*véase* el Ejercicio 78) pesa 25,60 g vacío y 35,55 g cuando se llena con agua a 20 ºC. La densidad del agua a 20 ºC es 0,9982 g/mL. Cuando se introducen 10,20 g de plomo en el picnómetro y éste se llena con agua a 20 ºC, la masa total es 44,83 g. ¿Cuál es la densidad del plomo, en gramos por centímetro cúbico?

81. En el distrito del Gran Vancouver, se clora el agua de abastecimiento de la región en 1 ppm, es decir, 1 kilogramo de cloro por millón de kilogramos de agua. El cloro se añade en forma de hipoclorito de sodio, que tiene 47,62 por ciento de cloro. La población de este distrito es de 1,8 millones de personas. Si cada persona utiliza 750 L de agua por día, ¿cuántos kilogramos de hipoclorito de sodio deben añadirse al agua cada semana para tener el nivel requerido de cloro de 1 ppm?

82. Un Boeing 767 debe repostar para volar desde Montreal a Edmonton. Puesto que el instrumento de calibrado de combustible del avión no funcionaba, un mecánico utilizó una varilla para determinar el combustible que quedaba en

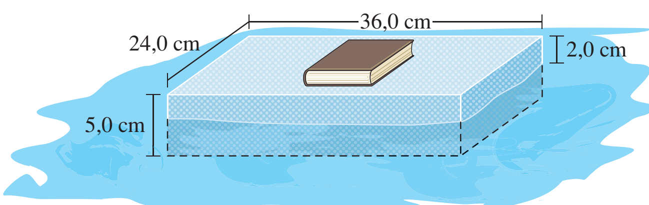
el avión, que fue de 7682 L. El avión necesitaba 22 300 kg de combustible para el viaje. Para determinar el volumen necesario de combustible el piloto preguntó el factor de conversión necesario para convertir un volumen de combustible en masa de combustible. El mecánico dio el factor de 1,77. Suponiendo que este factor estaba en unidades métricas (kg/L), el piloto calculó que el volumen que debía añadirse era 4916 L y añadió este volumen. Como consecuencia, el 767 agotó el combustible pero hizo un aterrizaje forzoso en el aeropuerto de Gimli cerca de Winnipeg. El error se debió a que el factor 1,77 estaba en unidades de libras por litro. ¿Qué volumen de combustible debería haberse añadido?

83. La siguiente ecuación puede utilizarse para calcular la densidad del agua líquida a una temperatura Celsius en el intervalo desde 0 °C a 20 °C:

$$d(\mathrm{g/cm^3}) = \frac{0{,}99984 + (1{,}6945 \times 10^{-2}t) - (7{,}987 \times 10^{-6}t^2)}{1 + (1{,}6880 \times 10^{-2}t)}$$

(a) Determine la densidad del agua a 10 °C con cuatro cifras significativas.
(b) ¿A qué temperatura el agua tiene una densidad de 0,99860 g/cm^3?
(c) Demuestre que la densidad del agua pasa a través de un máximo en algún punto en el intervalo de temperatura donde se aplica la ecuación. Hágalo de tres formas diferentes:
(i) por estimación.
(ii) gráficamente.
(iii) basándose en el cálculo diferencial.

84. Un trozo de espuma de poliestireno que mide 24,0 cm por 36,0 cm y por 5,0 cm, flota cuando se coloca en un cubo de agua. Cuando se coloca un libro de 1,5 kg sobre la espuma, ésta se hunde parcialmente como se representa en el diagrama a continuación. Suponiendo que la densidad del agua es 1,00 g/mL, ¿cuál es la densidad de la espuma?



85. A partir de una tabla de datos se obtiene la siguiente ecuación, que permite calcular las densidades (d) de disoluciones de naftaleno en benceno a 30 °C en función del porcentaje en masa del naftaleno.

$$d(\mathrm{g/cm^3}) = \frac{1}{1{,}153 - 1{,}82 \times 10^{-3}(\%N) + 1{,}08 \times 10^{-6}(\%N)^2}$$

Utilice esta ecuación para calcular **(a)** la densidad del benceno puro a 30 °C; **(b)** la densidad naftaleno puro a 30 °C; **(c)** la densidad de una disolución que tiene 1,15 por ciento de naftaleno a 30 °C; **(d)** el porcentaje en masa de naftaleno en una disolución que tiene una densidad de 0,952 g/cm^3 a 30 °C. [*Sugerencia*: Para (d) necesita utilizar una fórmula cuadrática. *Véase* la Sección A-3 del Apéndice A.]

86. El volumen total de hielo en la Antártida es aproximadamente de $3{,}01 \times 10^7$ km^3. Si todo el hielo de la Antártida se fundiera por completo, estime el aumento, del nivel del mar h que resultaría debido al agua líquida adicional entrando en los océanos. Las densidades del hielo y el agua son 0,92 y 1,0 g/cm^3, respectivamente. Suponga que los océanos del mundo cubren un área A de aproximadamente $3{,}62 \times 10^8$ km^2 y que el aumento de volumen de los océanos puede calcularse como $A \times h$.

87. Una botella vacía de 3,00 L pesa 1,70 kg y llena con vino pesa 4,72 kg. El vino contiene 11,5 por ciento en masa de alcohol etílico. ¿Cuántos gramos de alcohol etílico hay en 250,0 mL de este vino?

88. El filamento de una bombilla incandescente es un alambre muy fino de tungsteno (d = 19,3 g/cm^3). El diámetro del alambre es muy difícil de medir directamente, de forma que a veces se estima por medio de la masa de una determinada longitud. Si un alambre de 0,200 m de longitud pesa 42,9 mg, ¿cuál es el diámetro del alambre? Exprese la respuesta en milímetros.

89. El contenido de alcohol en sangre (CAS) se mide en porcentaje masa-volumen, de forma que 0,10 por ciento corresponde a 0,10 g de alcohol etílico por 100 mL de sangre. En muchas jurisdicciones, una persona se considera legalmente intoxicada si su CAS es 0,10 por ciento. Suponga que una persona de 68 kg tiene un volumen de sangre total de 5,4 L y absorbe el alcohol etílico a una velocidad de 10,0 g por hora* ¿Cuántos vasos de 145 mL de vino consumidos durante tres horas producirán un CAS de 0,10 por ciento en esta persona? Suponga que la densidad del vino es 1,01 g/mL y que tiene 11,5 por ciento en masa de alcohol etílico. (*La velocidad a la que se absorbe el alcohol varía drásticamente de una persona a otra. El valor dado aquí es realista pero no necesariamente exacto.)

Problemas de seminario

90. Con el objeto de determinar la posible relación entre el año de acuñación de los peniques americanos y su masa (en gramos), unos estudiantes pesaron una serie de peniques y obtuvieron los siguientes datos.

1968	1973	1977	1980	1982	1983	1985
3,11	3,14	3,13	3,12	3,12	2,51	2,54
3,08	3,06	3,10	3,11	2,53	2,49	2,53
3,09	3,07	3,06	3,08	2,54	2,47	2,53

¿Qué conclusión o conclusiones válidas pudieron deducir sobre la relación entre las masas de los peniques acuñados el mismo año y en años sucesivos?

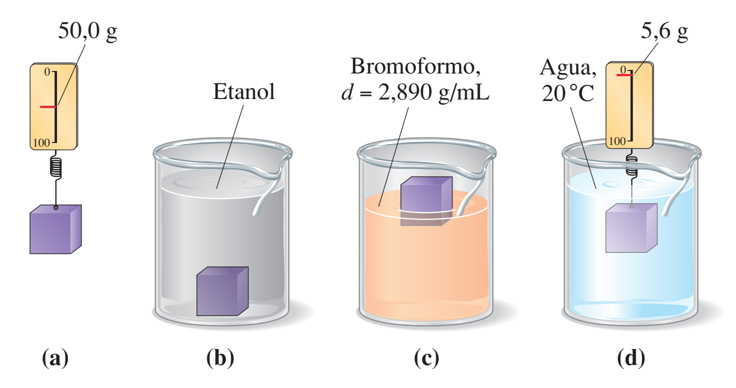
91. En el tercer siglo a. de C. el matemático griego Arquímedes, descubrió un importante principio que es útil para la determinación de densidades. Se dice que el rey Herón de Siracusa (Sicilia) llamó a Arquímedes para comprobar que una corona hecha para él por un orfebre, era de oro puro y no de una aleación de plata y oro. Por supuesto, Arquímedes tenía que comprobarlo sin estropear lo más mínimo

la corona. Describa cómo hizo esto Arquímedes, o si usted no sabe el resto de la historia, redescubra el principio de Arquímedes y explique cómo puede utilizarse para resolver esta cuestión.

92. El termómetro de Galileo mostrado en la fotografía se basa en la dependencia de la densidad con la temperatura. El líquido en el cilindro exterior y el líquido en las bolas de vidrio flotantes parcialmente llenas es el mismo, excepto que se ha añadido un colorante al líquido de las bolas. Explique cómo funciona el termómetro de Galileo.

93. La canoa de la fotografía, que se desliza suavemente sobre el agua, está hecha de hormigón que tiene una densidad aproximada de 2,4 g/cm^3. Explique por qué no se hunde la canoa.

94. Los siguientes esquemas sugieren cuatro observaciones hechas con un pequeño bloque de material plástico. Indique las conclusiones que se pueden deducir a partir de cada uno de los esquemas y haga la mejor estimación de la densidad del plástico.



95. Como se indicó en la sección 1.1 de ¿Está preguntándose..?, la *MCO* se perdió debido a la mezcla en las unidades utilizadas para calcular la fuerza necesaria para corregir su trayectoria. Los ordenadores en tierra, generaron el fichero de corrección de la fuerza. El 29 de septiembre de 1999, se descubrió que las fuerzas calculadas por el ordenador de tierra para uso en la programación de la navegación *MCO* estaban calculadas por defecto en un factor de 4,45. La trayectoria errónea llevó a la *MCO* a 56 km por encima de la superficie de Marte; la trayectoria correcta habría llevado a la *MCO* aproximadamente a 250 km por encima de la superficie. A 250 km, la *MCO* hubiera entrado con éxito en la órbita elíptica deseada. Los datos contenidos en el fichero de corrección de la fuerza se obtuvieron en lb-segundo en lugar de las unidades SI necesarias de newton-segundo, en la programación de navegación de la *MCO*. El newton es la unidad SI de fuerza y se describe en el Apéndice B. El sistema de ingeniería británico (BE), gravitacional, utiliza una libra (1lb) como unidad de fuerza y ft/s^2 como unidad de aceleración. A su vez, la libra se define como la atracción de la tierra sobre una unidad de masa en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es 32,174 ft/s^2. La unidad de masa en este caso es el lingote que son 14,59 kg. Así,

$$\text{Unidad de fuerza BE} = 1 \text{ libra} = (\text{lingote})(\text{ft/s}^2)$$

Utilice esta información para confirmar que:

$$\text{Unidad de fuerza BE} = 4{,}45 \times \text{unidad de fuerza SI}$$
$$1 \text{ libra} = 4{,}45 \text{ newton}$$

Ejercicios de autoevaluación

96. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** mL **(b)** porcentaje en masa; **(c)** °C; **(d)** densidad; **(e)** elemento.

97. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** unidades básicas SI; **(b)** cifras significativas; **(c)** ley natural; **(d)** notación exponencial.

98. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** masa y peso; **(b)** propiedades extensivas e intensivas; **(c)** sustancia pura y mezcla; **(d)** errores sistemáticos y accidentales; **(e)** hipótesis y teoría.

99. El hecho de que el volumen de una cantidad fija de gas a una determinada temperatura sea inversamente proporcional a la presión del gas es un ejemplo de **(a)** una hipótesis; **(b)** una teoría; **(c)** un paradigma; **(d)** una verdad absoluta; **(e)** una ley natural.

100. Un buen ejemplo de una mezcla homogénea es:
(a) un bebida de cola en una botella cerrada;
(b) agua destilada obtenida en un aparato de destilación;
(c) oxígeno gas en una bala utilizada en soldadura;
(d) el material producido en una batidora de cocina.

101. La masa de un objeto en la luna, comparada con su masa en la tierra sería **(a)** menor; **(b)** mayor; **(c)** la misma; **(d)** casi la misma pero menor.

102. De las siguientes masas, hay dos que se expresan con precisión del mg. Estas dos serán: **(a)** 32,7 g; **(b)** 0,03271 kg; **(c)** 32,7068 g; **(d)** 32,707 g; **(e)** 32,7 mg; **(f)** 3×10^3 μg.

103. La temperatura más alta del siguiente grupo es: **(a)** 217 K; **(b)** 273 K; **(c)** 217 °F; **(d)** 105 °C; **(e)** 373 K.

104. ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene mayor masa?
(a) 752 mL de agua a 20 °C;
(b) 1,05 L de etanol a 20 °C ($d = 0{,}789$ g/mL);
(c) 750 g de cloroformo a 20 °C ($d = 1{,}483$ g/mL);
(d) un cubo de madera de balsa ($d = 0{,}11$ g/cm^3) que tiene 19,20 cm de arista.

105. La densidad del agua a 20 °C, es 0,9982 g/cm^3. Exprese la densidad del agua a 20 °C en las siguientes unidades: **(a)** g/L; **(b)** kg/m^3; **(c)** kg/km^3.

106. Dos estudiantes hacen, cada uno, cuatro medidas de la masa de un objeto. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	Estudiante A	Estudiante B
Cuatro medidas	51,6; 50,8 52,2; 50,2 g	50,1; 49,6 51,0; 49,4 g
Valor medio	51,3 g	50,0 g

La masa exacta del objeto es 51,0 g ¿Qué resultados son más precisos, los del estudiante A o los del estudiante B? ¿Qué resultados son más exactos?

107. El valor correcto para el volumen de un trozo rectangular de cartulina con las dimensiones 36 cm × 20,2 cm × 9 mm debe ser: **(a)** $6{,}5 \times 10^3$ cm^3; **(b)** 7×10^2 cm^3; **(c)** 655 cm^3; **(d)** $6{,}5 \times 10^2$ cm^3.

108. Clasifique los siguientes valores en orden creciente de precisión, indicando las cantidades con precisión dudosa: **(a)** 1400 km; **(b)** 1516 kg; **(c)** 0,00304 g; **(d)** 125,34 cm; **(d)** 2000 mg.

109. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de los siguientes objetos contiene mayor masa del elemento hierro.
(a) Un montón de limaduras de hierro puro de 1,00 kg.
(b) Un cubo de hierro forjado de 5,0 cm de arista. El hierro forjado tiene un 98,5 por ciento en masa de hierro y 7,7 g/cm^3 de densidad.
(c) Una lámina cuadrada de acero inoxidable de 0,30 m de lado y 1,0 mm de grueso. El acero inoxidable es una aleación que contiene hierro junto con un 18 por ciento en masa de cromo, 8 por ciento de níquel y 0,18 por ciento de carbono. Su densidad es 7,7 g/cm^3.
(d) 10,0 L de una disolución de densidad, $d = 1{,}295$ g/mL, que contine un 70,0 por ciento en masa de agua y un 30,0 por ciento de un compuesto de hierro. El compuesto de hierro contiene un 34,4 por ciento en masa de hierro.

110. A 20 °C, una masa de cobre puro pesa 25,305 g en aire y 22,486 g cuando está sumergida en agua ($d = 0{,}9982$ g/mL). Suponga que el cobre se lamina en una lámina de espesor uniforme de 248 cm^2. ¿Cuál será el espesor de la lámina, en milímetros?

111. El agua es un compuesto. ¿Hay alguna circunstancia en la que pueda existir una mezcla de agua pura como una mezcla heterogénea? Explíquelo.

112. El Apéndice E describe una ayuda al estudio conocida como mapa conceptual. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual para ilustrar los conceptos presentados en las Secciones 1.2, 1.3 y 1.4.

2

Los átomos y la teoría atómica

CONTENIDO

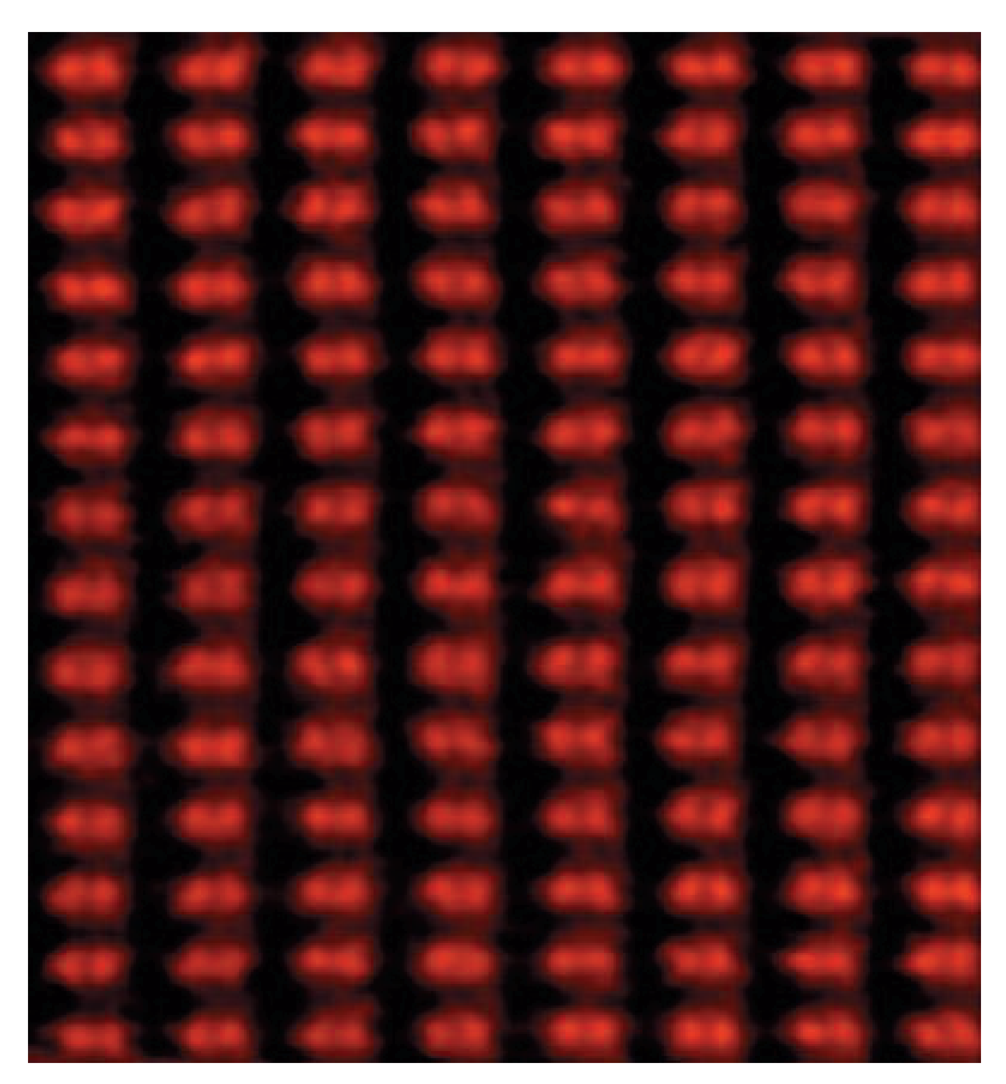


Imagen de los átomos de silicio que están separados solo 78 pm; imagen obtenida utilizando microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM). La hipótesis de que toda la materia está formada por átomos ha existido desde hace más de 2000 años. Pero solo hace muy pocas décadas se han desarrollado estas técnicas que permiten hacer visibles los átomos individuales.

Empezamos este capítulo con una breve revisión de los primeros descubrimientos químicos, que culminaron en la teoría atómica de Dalton. A continuación describiremos las evidencias físicas que conducen a la descripción moderna del *átomo nuclear*, en el que los protones y neutrones se encuentran dentro de un núcleo rodeados por los electrones en el espacio que rodea a este núcleo. También introduciremos la tabla periódica como el principal sistema de organización de los elementos en grupos con propiedades semejantes. Finalmente,

introduciremos el concepto de mol y la constante de Avogadro, que son los principales instrumentos para contar átomos y moléculas, y para medir cantidades de sustancias. Utilizaremos estos instrumentos a lo largo del texto.

2.1 Los primeros descubrimientos químicos y la teoría atómica

La química se ha desarrollado desde hace mucho tiempo aunque los que la utilizaban estuvieron mucho más interesados en sus aplicaciones que en sus principios fundamentales. Los altos hornos para la extracción del hierro a partir de minerales de hierro aparecieron muy pronto, hacia el año 1300 d. C. y algunos productos químicos importantes, como el ácido sulfúrico (aceite de vitriolo), ácido nítrico (agua fuerte) y sulfato de sodio (sal de Glauber) ya eran bien conocidos y utilizados hace cientos de años. Antes del final del siglo XVIII, ya se habían aislado los principales gases de la atmósfera, nitrógeno y oxígeno, y se habían propuesto leyes naturales para describir el comportamiento físico de los gases. Sin embargo, no puede decirse que la química entra en la edad moderna hasta que se explica el proceso de combustión. En esta sección analizamos la relación directa entre la explicación de la combustión y la teoría atómica de Dalton.

▲ FIGURA 2.1
Dos reacciones de combustión
El producto aparente de la combustión de la cerilla, la ceniza, pesa *menos* que la cerilla. El producto de la combustión de la cinta de magnesio, el humo, pesa *más* que la cinta. En realidad, en los dos casos, la masa total permanece *invariable*. Para comprender esto, se necesita saber que el gas oxígeno participa en ambas combustiones, y que el agua y dióxido de carbono son también productos de la combustión de la cerilla.

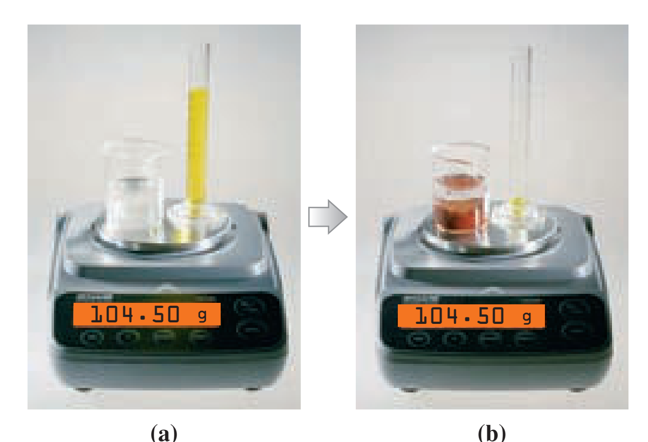
Ley de conservación de la masa

El proceso de combustión (algo que arde) nos resulta tan familiar, que es difícil darse cuenta de que supuso un difícil enigma para los primeros científicos. Algunas de las observaciones difíciles de explicar se describen en la Figura 2.1.

En 1774, Antoine Lavoisier (1743-1794) realizó un experimento calentando un recipiente de vidrio cerrado que contenía una muestra de estaño y aire. Encontró que la masa antes del calentamiento (recipiente de vidrio + estaño + aire) y después del calentamiento (recipiente de vidrio + estaño calentado + el resto de aire), era la misma. Mediante experimentos posteriores demostró que el producto de la reacción, estaño calentado (óxido de estaño), consistía en el estaño original junto con parte del aire. Experimentos como éste demostraron a Lavoisier que el oxígeno del aire es esencial para la combustión y le llevaron a formular la **ley de conservación de la masa:**

> La masa total de las sustancias presentes después de una reacción química es la misma que la masa total de las sustancias antes de la reacción.

Esta ley se ilustra en la Figura 2.2 donde se controla la reacción entre el nitrato de plata y el cromato de potasio para dar un sólido rojo de cromato de plata. Se colocan los reactivos en una balanza monoplato, y se muestra que la masa total no cambia. Dicho de otra manera, la ley de conservación de la masa dice que en una reacción química la materia no se crea ni se destruye.



◄ FIGURA 2.2
La masa se conserva durante la reacción química
(a) Antes de la reacción, un vaso de precipitados con disolución de nitrato de plata y una probeta con disolución de cromato de potasio se colocan en una balanza monoplato que nos muestra su masa total, 104,50 g. **(b)** Cuando se mezclan las disoluciones, se produce una reacción química que da lugar a cromato de plata, precipitado rojo, en una disolución de nitrato de potasio. Observe que la masa total, 104,5 g, permanece invariable.

EJEMPLO 2.1 Aplicación de la ley de conservación de la masa

Se quema una muestra de 0,455 g de magnesio en presencia de 2,315 g de gas oxígeno y el único producto es óxido de magnesio. Después de la reacción no queda magnesio, y la masa de oxígeno sin reaccionar es 2,015 g. ¿Qué masa de óxido de magnesio se produce?

Planteamiento

La masa total no cambia. La masa total es la suma de las masas de las sustancias presentes inicialmente. La masa de óxido de magnesio es la masa total menos la masa de oxígeno sin reaccionar.

Resolución

Primero, determine la masa total antes de la reacción.

masa antes de la reacción = 0,455 g de magnesio + 2,315 g de oxígeno
= 2,770 g (masa antes de la reacción)

La masa total después de la reacción es la misma que antes de la reacción.

2,770 g (masa después de la reacción) = ? g de óxido de magnesio después de la reacción
+ 2,015 g (oxígeno remanente después de la reacción)

Obtenga la masa de óxido de magnesio.

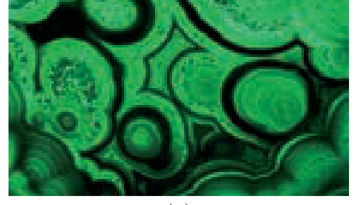
? g de óxido de magnesio después de la reacción = 2,770 g (masa después de la reacción)
−2,015 g (oxígeno remanente después de la reacción)
= 0,775 g de óxido de magnesio después de la reacción.

Conclusión

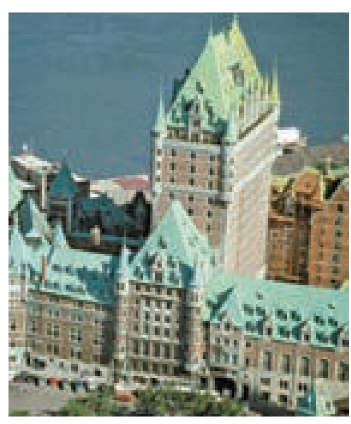
Otro método. La masa de oxígeno que ha reaccionado es 2,315 g − 2,015 g = 0,300 g. Por tanto, han reaccionado 0,300 g de oxígeno con 0,455 g de magnesio para dar 0,300 g + 0,455 = 0,755 g de óxido de magnesio.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 0,382 g de magnesio reacciona con 2,652 g de gas nitrógeno. El único producto es nitruro de magnesio. Después de la reacción la masa de nitrógeno sin reaccionar es 2,505 g. ¿Qué masa de nitruro de magnesio se produce?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 7,12 g de magnesio se calienta con 1,80 g de bromo. Se consume todo el bromo, y el único producto es 2,07 g de bromuro de magnesio. ¿Qué masa de magnesio permanece *sin reaccionar*?



(a)



(b)

▲ El mineral malaquita **(a)** y la pátina verde sobre un tejado de cobre **(b)** son en ambos casos carbonato básico de cobre, como el carbonato básico de cobre obtenido por Proust en 1799.

2.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Jan Baptista van Helmont (1579-1644) pesó un pequeño sauce y la tierra que utilizó para plantarlo. Cinco años después encontró que la masa de tierra había disminuido solamente 0,057 kg mientras que el árbol había aumentado 75 kg. Durante ese período solo había añadido agua a la maceta. Helmont llegó a la conclusión de que fundamentalmente toda la masa ganada por el árbol procedía del agua. ¿Fue una conclusión válida? Explíquelo.

Ley de la composición constante

En 1799, Joseph Proust (1754-1826) estableció que «Cien libras de cobre, disuelto en ácido sulfúrico o nítrico y precipitado por carbonato de sodio o potasio, producen invariablemente 180 libras de carbonato de color verde»*. Esta observación y otras similares constituyeron la base de la **ley de la composición constante,** o la **ley de las proporciones definidas:**

Todas las muestras de un compuesto tienen la misma composición, es decir, las mismas proporciones en masa de los elementos constituyentes.

Para ver cómo se cumple la ley de la composición constante, considere el compuesto agua. El agua contiene dos átomos de hidrógeno (H) por cada átomo de oxígeno (O), un hecho que puede representarse simbólicamente por una *fórmula química*, la conocida fórmula H_2O.

* La sustancia que obtuvo Proust, en realidad es una sustancia más compleja denominada carbonato *básico* de cobre. Los resultados de Proust fueron válidos porque el carbonato básico de cobre, tiene una composición constante, como todos los compuestos.

Las dos muestras que se describen a continuación tienen las mismas proporciones de los dos elementos, expresadas en porcentajes en masa. Por ejemplo, para determinar el porcentaje en masa de hidrógeno, simplemente se divide la masa de hidrógeno por la masa de la muestra y se multiplica por 100. En cada muestra se obtendrá el mismo resultado: 11,9 por ciento de H.

Muestra A y su composición		Muestra B y su composición	
10,000 g		27,000 g	
1,119 g H	% H = 11,19	3,021 g H	% H = 11,19
8,881 g O	% O = 88,81	23,979 g O	% O = 88,81

EJEMPLO 2.2 Utilización de la ley de la composición constante

En el Ejemplo 2.1 encontramos que cuando reaccionan 0,455 g de magnesio con 2,315 g de oxígeno, se obtienen 0,755 g de óxido de magnesio. Calcule la masa de magnesio contenida en una muestra de 0,500 g de óxido de magnesio.

Planteamiento

Sabemos que 0,755 g de óxido de magnesio contienen 0,455 g de magnesio. De acuerdo con la ley de la composición constante, la razón de masas 0,455 g de magnesio/0,755 g de óxido de magnesio existe en todas las muestras de óxido de magnesio.

Resolución

La aplicación de la ley de la composición constante da

$$\frac{0{,}455 \text{ g de magnesio}}{0{,}755 \text{ g de óxido de magnesio}} = \frac{? \text{ g de magnesio}}{0{,}500 \text{ g de óxido de magnesio}}$$

Resolviendo la expresión anterior, se obtiene

$$? \text{ g magnesio} = 0{,}500 \cancel{\text{ g de óxido de magnesio}} \times \frac{0{,}455 \text{ g de magnesio}}{0{,}755 \cancel{\text{ g de óxido de magnesio}}}$$

$$= 0{,}301 \text{ g de magnesio}$$

Conclusión

Puede resolver este problema utilizando porcentajes en masa. Si 0,755 g de óxido de magnesio contienen 0,455 g de magnesio, el óxido de magnesio tiene (0,455 g/0,755 g) × 100% = 60,3% de magnesio en masa y (100% − 60,3%) = 39,7% de oxígeno en masa. Por tanto, una muestra de 0,500 g de óxido de magnesio debe contener 0,500 g × 60,3% = 0,301 g de magnesio y 0,500 g × 39,7% = 0,199 g de oxígeno.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué masas de magnesio y oxígeno deben reaccionar para obtener exactamente 2,000 g de óxido de magnesio?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué sustancias están presentes, y cuáles son sus masas, después de la reacción entre 10,00 g de magnesio y 10,00 g de oxígeno?

2.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Cuando reaccionan 4,15 g de magnesio con 82,6 g de bromo, (1) todo el magnesio desaparece, (2) parte del bromo permanece sin reaccionar y (3) el bromuro de magnesio es el único producto. ¿Es posible deducir la masa de bromuro de magnesio obtenido, únicamente con esta información? Explíquelo.

La teoría atómica de Dalton

En el período desde 1803 hasta 1808, John Dalton, un maestro inglés, utilizó las dos leyes fundamentales de las combinaciones químicas que acabamos de describir, como base de una teoría atómica. Su teoría se basó en tres supuestos.

1. Cada elemento químico se compone de partículas diminutas e indivisibles denominadas átomos. Los átomos no pueden crearse ni destruirse durante una transformación química.

▲ John Dalton (1766-1844) autor de la teoría atómica. Dalton no ha sido considerado como un experimentalista especialmente bueno, quizás debido a su ceguera para el color, una enfermedad denominada daltonismo. Sin embargo, utilizó con habilidad los datos de otros para formular su teoría atómica. (Fotografía de la Colección Granger)

2. Todos los átomos de un elemento son semejantes en masa (peso) y otras propiedades, pero los átomos de un elemento son diferentes de los del resto de los elementos.
3. En cada uno de sus compuestos, los diferentes elementos se combinan en una proporción numérica sencilla: por ejemplo, un átomo de A con un átomo de B (AB), o un átomo de A con dos átomos de B (AB_2).

Si los átomos de un elemento son indestructibles (supuesto 1), entonces los *mismos* átomos deben estar presentes después de una reacción química. La masa total permanece invariable. La teoría de Dalton explica la ley de conservación de la masa. Si todos los átomos de un elemento tienen una misma masa (supuesto 2) y si los átomos se unen en proporciones numéricas *fijas* (supuesto 3), la composición centesimal de un compuesto debe tener un único valor, independientemente del origen de la muestra analizada. La teoría de Dalton también explica la ley de la composición constante.

Como todas las buenas teorías, la teoría atómica de Dalton condujo a una predicción, la **ley de las proporciones múltiples.**

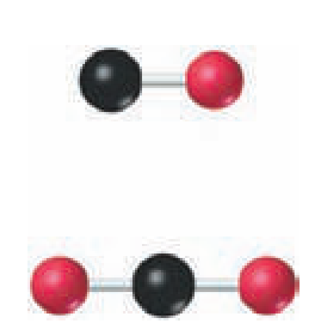
Si dos elementos forman más de un compuesto sencillo, las masas de un elemento que se combinan con una masa fija del segundo elemento están en una relación de números enteros sencillos.

RECUERDE

que todo lo que sabemos es que el segundo óxido es dos veces más rico en oxígeno que el primero. Si el primero es CO, las posibilidades para el segundo son CO_2, C_2O_4, C_3O_6, y así sucesivamente. (*Véase* también el Ejercicio 18).

Para ilustrar esto, considere los dos óxidos de carbono (un óxido es una combinación de un elemento con oxígeno). En un óxido, 1,000 g de carbono se combina con 1,333 g de oxígeno, y en el otro, con 2,667 g de oxígeno. Vemos que el segundo óxido es más rico en oxígeno; de hecho contiene el doble de oxígeno, 2,667 g/1,333g = 2,00. Ahora sabemos que la fórmula molecular del primer óxido es CO y la del segundo, CO_2 (*véase* la Figura 2.3).

Las masas relativas características de los átomos de los diferentes elementos se conocen como pesos atómicos y a lo largo del siglo XIX los químicos trabajaron para establecer valores fiables de los pesos atómicos relativos. Sin embargo, los químicos dirigieron su atención principalmente al descubrimiento de nuevos elementos, sintetizando nuevos compuestos, desarrollando técnicas para analizar materiales, y, en general, almacenando una gran cantidad de conocimientos químicos. Los físicos fueron los que dedicaron sus esfuerzos en desvelar la estructura del átomo, como veremos en las próximas secciones.

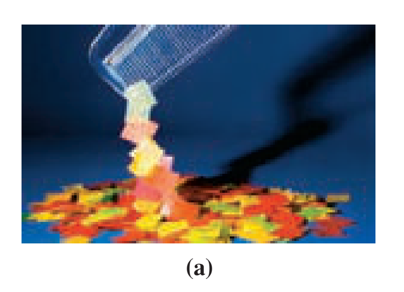


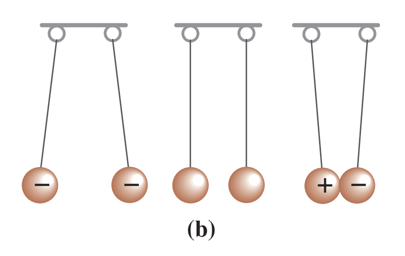
▲ FIGURA 2.3
Las moléculas CO y CO_2 ilustran la ley de las proporciones múltiples
La masa de carbono es la misma en las dos moléculas, pero la masa de oxígeno en el CO_2 es el doble de la masa del oxígeno en el CO. Así, de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples, las masas de oxígeno en los dos compuestos en relación a una masa de carbono fija, están en una razón de números enteros sencillos, 2:1.

2.2 Los electrones y otros descubrimientos de la física atómica

Afortunadamente, podemos comprender cualitativamente la estructura atómica sin tener que seguir el curso a todos los descubrimientos que precedieron a la física atómica. Sin embargo, sí necesitamos algunas ideas clave sobre los fenómenos interrelacionados de electricidad y magnetismo, que discutimos aquí brevemente. La electricidad y el magnetismo se utilizaron en los experimentos que condujeron a la teoría actual de la estructura atómica.

Algunos objetos, muestran una propiedad denominada carga eléctrica, que puede ser positiva (+) o negativa (–). Las cargas positivas y negativas se atraen entre sí, mientras que dos cargas positivas o dos negativas se repelen. Como veremos en esta sección, todos los objetos materiales están formados por partículas cargadas. Un objeto eléctricamente *neutro* tiene un número igual de partículas cargadas positiva y negativamente y no lleva carga neta. Si el número de cargas positivas es mayor que el número de cargas negativas, el objeto tiene una carga neta positiva. Si el número de cargas negativas excede al de las positivas, el objeto tiene una carga neta negativa. Se puede observar que cuando frotamos una sustancia contra otra como cuando nos peinamos, se produce una carga eléctrica estática, lo que implica que el frotamiento separa algunas cargas positivas y


(a)

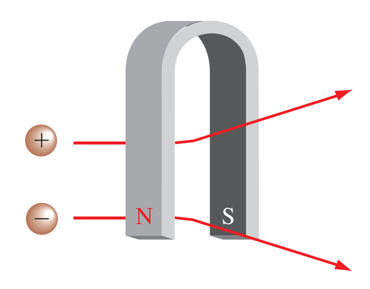

(b)

▲ FIGURA 2.4
Fuerzas entre objetos eléctricamente cargados
(a) Peine cargado electrostáticamente. Si se peina en un día seco aparece una carga estática en el peine que hace que pueda atraer trozos de papel. **(b)** Los dos objetos de la izquierda llevan una carga negativa. Los objetos que tienen la misma carga se repelen entre sí. Los objetos del centro carecen de carga eléctrica y no ejercen fuerzas entre sí. Los objetos de la derecha tienen cargas opuestas, uno positiva y otro negativa, y se atraen entre sí.

◀ Utilizaremos la *electrostática*, atracciones y repulsiones de carga, para explicar y comprender muchas propiedades químicas.

negativas (*véase* la Figura 2.4). Además, cuando se produce una carga positiva en algún lugar, también aparece una carga negativa equivalente en otro lugar de forma que la carga se compensa.

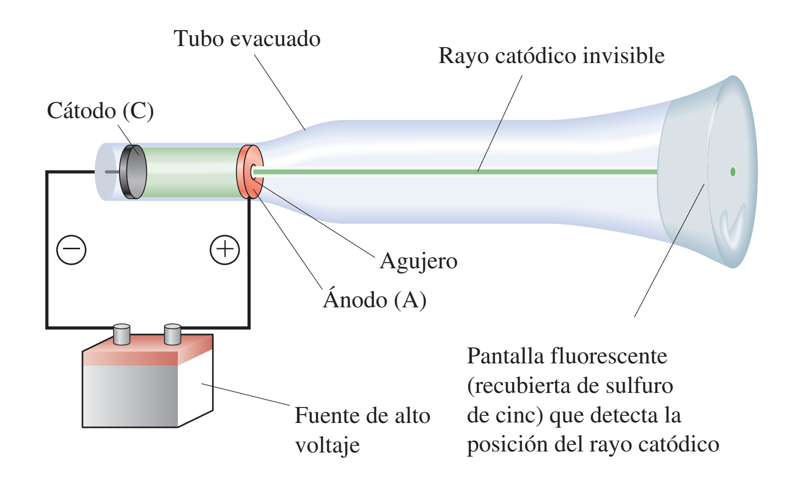
La Figura 2.5 muestra cómo se comportan las partículas cargadas cuando se mueven sometidas a la acción de un campo magnético. Son desviadas de su trayectoria rectilínea y describen una curva en un plano perpendicular al campo. Piense que el campo o región de influencia del campo magnético se representa por una serie de líneas invisibles o «líneas de fuerza» que van del polo norte al polo sur del imán.



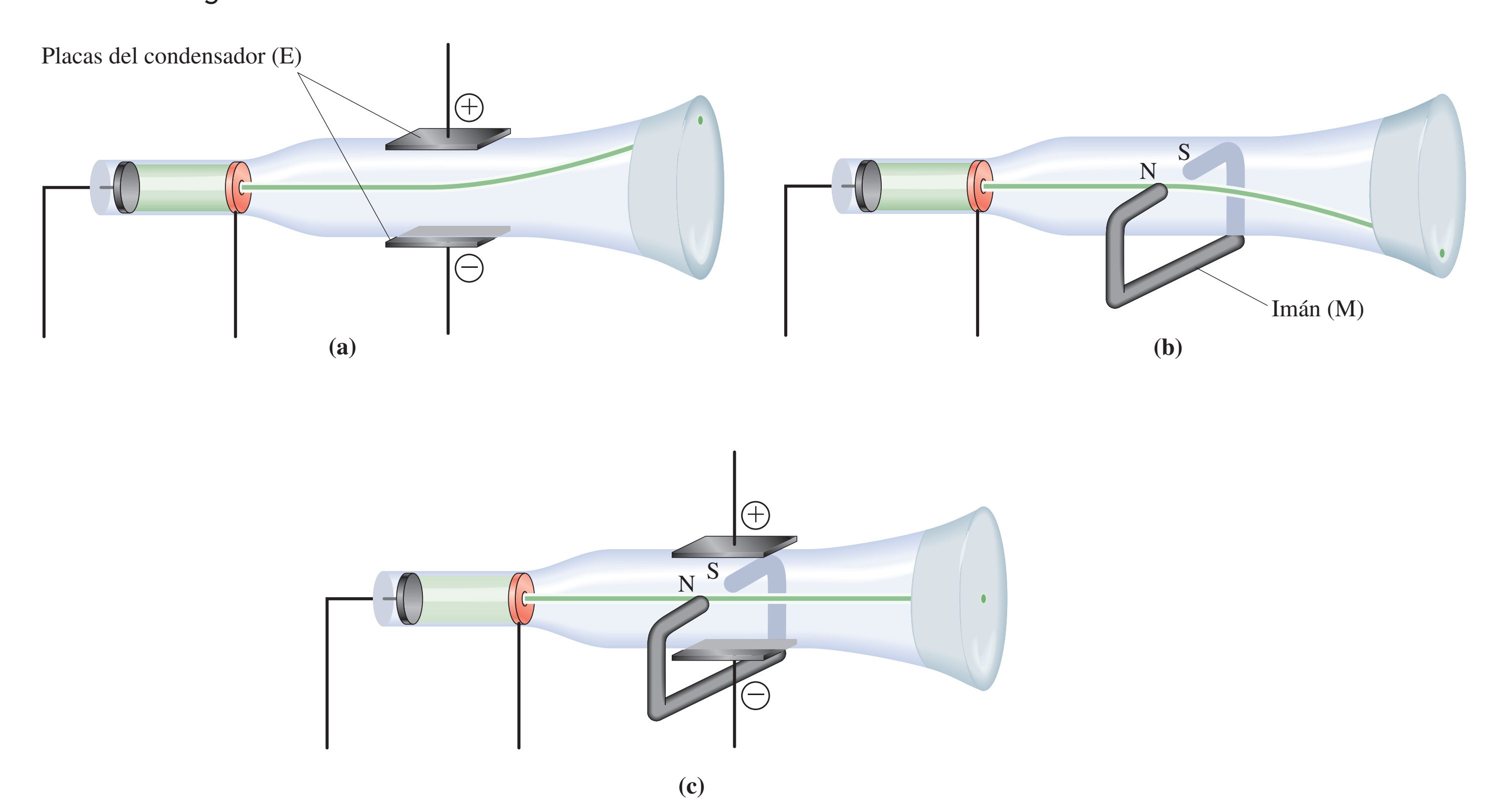
▲ FIGURA 2.5
Efecto de un campo magnético sobre partículas cargadas
Cuando las partículas cargadas se mueven en un campo magnético de forma que su recorrido es perpendicular al campo, son desviadas por este campo. Las partículas con carga negativa, se desvían en una dirección, y las partículas con carga positiva se desvían en dirección contraria. Algunos de los fenómenos descritos en esta sección dependen de este comportamiento.

El descubrimiento de los electrones

La abreviatura para los tubos de rayos catódicos, CRT, ha sido un acrónimo habitual. Antes de que existieran las pantallas de cristal líquido, los CRT eran el corazón de los monitores de ordenador y aparatos de televisión. El primer tubo de rayos catódicos fue construido por Michael Faraday (1791-1867) hace 150 años aproximadamente. Al hacer pasar la electricidad a través de tubos de vidrio sometidos al vacío, Faraday descubrió los **rayos catódicos**, un tipo de radiación emitida por el polo negativo o *cátodo*. La radiación atravesaba el tubo evacuado hacia el polo positivo o *ánodo*. Posteriormente los científicos encontraron que los rayos catódicos viajan en línea recta y tienen propiedades que son independientes del material del cátodo (es decir, de si éste es hierro, platino, etc.). En la Figura 2.6 se muestra el esquema de un CRT. Los rayos catódicos producidos en el CRT son invisibles, y solo pueden detectarse por la luz emitida por los materiales con los que chocan. Estos materiales denominados *luminiscentes* se utilizan como pintura al final del CRT de manera que pueda verse el recorrido de los rayos catódicos. (*Luminiscencia* es el término utilizado para describir la emisión de luz por una sustancia luminiscente cuando ésta recibe radiación energética). Otra observación im-



◀ FIGURA 2.6
Un tubo de rayos catódicos
La fuente de electricidad de alto voltaje crea una carga negativa sobre el electrodo de la izquierda (cátodo) y una carga positiva sobre el electrodo de la derecha (ánodo). Los rayos catódicos se dirigen desde el cátodo (C) hacia el ánodo (A) que está perforado para permitir el paso de un haz estrecho de rayos catódicos. Los rayos sólamente son visibles mediante el color verde fluorescente que producen sobre una pantalla recubierta de sulfuro de cinc. Son invisibles en el resto del tubo.



▲ FIGURA 2.7
Los rayos catódicos y sus propiedades
(a) Desviación de los rayos catódicos en un campo eléctrico. El haz de rayos catódicos es desviado cuando viaja de izquierda a derecha en el campo creado por las placas del condensador (E) cargadas eléctricamente. La desviación corresponde a la esperada para partículas con carga negativa. **(b)** Desviación de los rayos catódicos en un campo magnético. El haz de rayos catódicos es desviado cuando viaja de izquierda a derecha en un campo magnético (M). La desviación corresponde a la esperada para partículas con carga negativa. **(c)** Determinación de la razón masa-carga, *m/e* para los rayos catódicos. El haz de rayos catódicos choca con la pantalla al final del tubo sin desviarse si las fuerzas ejercidas sobre el haz por los campos eléctrico y magnético se contrarrestan. Conociendo la intensidad del campo eléctrico y magnético, junto con otros datos, se puede obtener el valor de *m/e*. Las medidas más precisas proporcionan un valor de $-5{,}6857 \times 10^{-9}$ gramos por culombio. (Como los rayos catódicos tienen carga negativa, el signo de la relación carga-masa también es negativo).

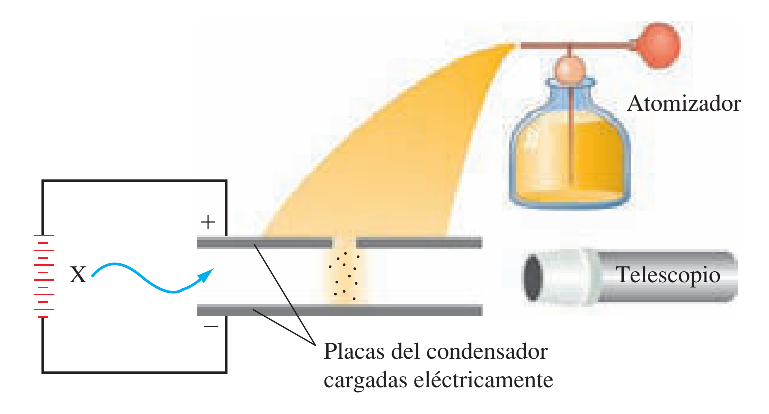
portante sobre los rayos catódicos es que son desviados por los campos eléctricos y magnéticos de la forma esperada para las partículas cargadas negativamente (*véase* la Figura 2.7a, b).

En 1897, J. J. Thomson (1856-1940) estableció la relación entre la masa (*m*) y la carga eléctrica (*e*) de los rayos catódicos, es decir, *m/e*, mediante el método descrito en la Figura 2.7c. Thomson, también concluyó que los rayos catódicos son partículas *fundamentales* de materia cargadas negativamente y que se encuentran en todos los átomos. (Las propiedades de los rayos catódicos son *independientes* de la composición del cátodo). Posteriormente, a los rayos catódicos se les dio el nombre de **electrones,** término propuesto por George Stoney en 1874.

Robert Millikan, (1868-1953), determinó la carga electrónica *e* mediante una serie de experimentos con gotas de aceite (1906-1914) descritos en la Figura 2.8. El valor de la carga electrónica aceptado actualmente, *e*, expresado en culombios con cinco cifras significativas es $-1{,}6022 \times 10^{-19}$ C. Utilizando este valor y un valor exacto de la relación masa-carga para un electrón, se obtiene que la masa de un electrón es $9{,}1094 \times 10^{-28}$ g.

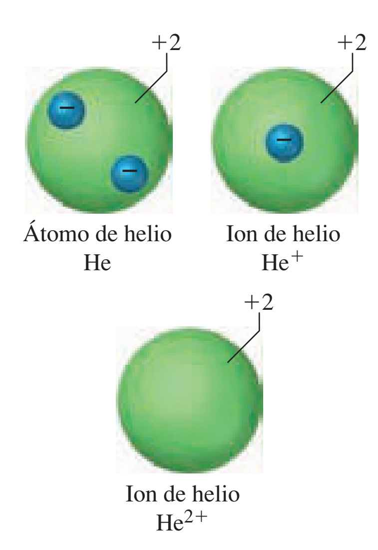
► El culombio (C) es la unidad SI de carga eléctrica (véase también el Apéndice B).

Una vez considerado el electrón como una partícula fundamental de la materia existente en todos los átomos, los físicos atómicos empezaron a especular sobre cómo estaban incorporadas estas partículas dentro de los átomos. El modelo comúnmente aceptado era el propuesto por J. J. Thompson. Thomson pensó que la carga positiva necesaria para contrarrestar las cargas negativas de los electrones en un átomo neutro estaba en



▲ FIGURA 2.8
Experimento de la gota de Millikan
Los iones, átomos o moléculas cargadas, se producen por la acción de una radiación energética, como rayos X (X). Algunos de estos iones llegan a unirse a pequeñas gotitas de aceite, proporcionándoles una carga neta. La velocidad de caída de una gotita en el campo eléctrico entre las placas del condensador aumenta o disminuye dependiendo de la magnitud y el signo de la carga de la gota. Analizando los datos de un gran número de gotitas, Millikan concluyó que la magnitud de la carga, q, de una gota es un múltiplo *entero* de la carga eléctrica, e. Es decir, $q = n\ e$ (donde $n = 1, 2, 3, \ldots$).

forma de una nube difusa. Sugirió que los electrones, flotaban en esta nube difusa de carga positiva, semejante a una masa de gelatina con los electrones a modo de «frutas» embebidos en ella. A este modelo se le dio el nombre de budín de ciruelas por su semejanza con un conocido postre inglés. El modelo del budín de ciruelas está representado en la Figura 2.9 para un átomo neutro y para las especies atómicas, denominados *iones,* que tienen una carga neta.



▲ FIGURA 2.9
El modelo atómico de budín de ciruelas
De acuerdo con este modelo, un átomo de helio tendría una nube con carga positiva +2 y dos electrones (–2). Si un átomo de helio pierde un electrón, se convierte en un átomo cargado, que se denomina *ion*. Este ion, denominado He^+, tiene una carga neta de 1+. Si el átomo de helio pierde los dos electrones, se forma el ion He^{2+}.

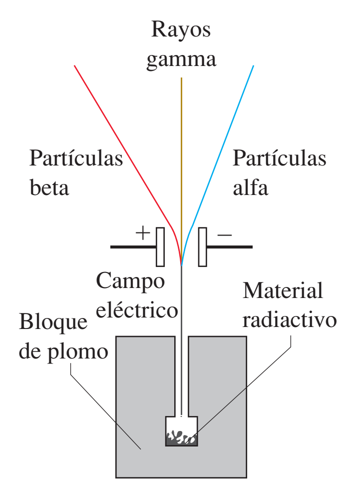
Los rayos X y la radiactividad

La investigación de los rayos catódicos tuvo muchas consecuencias importantes. En particular, se descubrieron dos fenómenos naturales de enorme importancia teórica y práctica en el transcurso de otras investigaciones.

En 1895, Wilhelm Roentgen (1845-1923) observó que cuando los tubos de rayos catódicos estaban funcionando, algunos materiales *fuera* de los tubos, emitían luz o fluorescencia. Demostró que esta fluorescencia era producida por la radiación emitida por los tubos de rayos catódicos. Debido a la naturaleza desconocida de esta radiación, Roentgen acuñó el término *rayos X.* Ahora identificamos los rayos X como una radiación electromagnética de alta energía, que veremos en el Capítulo 8.

Antoine Henri Becquerel (1852-1908) asoció los rayos X con la fluorescencia, preguntándose si los materiales con fluorescencia natural, producirían rayos X. Para responder a esta pregunta, envolvió una placa fotográfica con papel negro, colocó una moneda sobre el papel, cubrió la moneda con un material fluorescente que contenía uranio y expuso todo el conjunto a la luz solar. Cuando reveló la película, podía verse una imagen nítida de la moneda. El material fluorescente había emitido radiación (presumiblemente rayos X) que atravesó el papel e impresionó la película. En una ocasión, debido a que el cielo estaba cubierto, Becquerel colocó el conjunto del experimento dentro de un cajón durante unos días, esperando a que el tiempo mejorase. Al reanudar el experimento, Becquerel decidió sustituir la película fotográfica original, suponiendo que podía haber sido ligeramente impresionada. Sin embargo reveló la película original y, en lugar de la imagen débil esperada, encontró una imagen muy nítida. La película había sido fuertemente impresionada. El material con contenido de uranio había emitido radiación de forma continua incluso cuando no era fluorescente. Becquerel había descubierto la **radiactividad**.

Ernest Rutherford (1871-1937) identificó dos tipos de radiación procedente de los materiales radiactivos, alfa (α) y beta (β). Las **partículas alfa** llevan dos unidades fundamentales de carga positiva y tienen la misma masa que los átomos de helio. Las partículas alfa son idénticas a los iones He^{2+}. Las **partículas beta** son partículas con carga negativa, producidas por transformaciones que ocurren dentro de los núcleos de los átomos radiactivos y tienen las mismas propiedades que los electrones. Una tercera forma de radiación que no se ve afectada por campos eléctricos o magnéticos, fue descubierta por Paul Vi-



▲ FIGURA 2.10
Los tres tipos de radiación producidos por los materiales radiactivos
El material radiactivo está encerrado en un bloque de plomo. Toda la radiación, excepto la que pasa a través de la abertura estrecha, es absorbida por el plomo. Cuando esta radiación emitida pasa a través de un campo eléctrico, se descompone en tres haces. Un haz permanece sin desviarse, son los rayos gamma (γ). Otro haz es atraído por la placa cargada negativamente, estas son las partículas alfa (α) cargadas positivamente. El tercer haz, de partículas beta (β) cargadas negativamente, se desvía hacia la placa positiva.

llard en 1900. Esta radiación, llamada **rayos gamma** (γ), no está formada por partículas; es radiación electromagnética de energía extremadamente alta y penetrante. Estas tres formas de radiactividad se ilustran en la Figura 2.10.

A comienzos del siglo XX, fueron descubiertos nuevos elementos radiactivos, principalmente por Marie y Pierre Curie. Rutherford y Frederick Soddy hicieron otro hallazgo importante: las propiedades químicas de un elemento radiactivo *cambian* a medida que se produce la desintegración radiactiva. Esta observación sugiere que la radiactividad implica cambios fundamentales a nivel *subatómico:* en la desintegración radiactiva un elemento se transforma en otro, un proceso que se denomina *transmutación*.

2.3 El átomo nuclear

En 1909, Rutherford y su ayudante Hans Geiger, iniciaron una línea de investigación utilizando partículas α como sondas para estudiar la estructura interna de los átomos. Basándose en el modelo de budín de ciruelas de Thomson, Rutherford esperaba que la mayor parte de las partículas de un haz de partículas α pasaría a través de láminas delgadas de materia sin desviarse pero que algunas partículas α deberían dispersarse o desviarse algo al encontrarse con electrones. Estudiando estas figuras de dispersión, esperaban sacar alguna conclusión sobre la distribución de los electrones en los átomos.

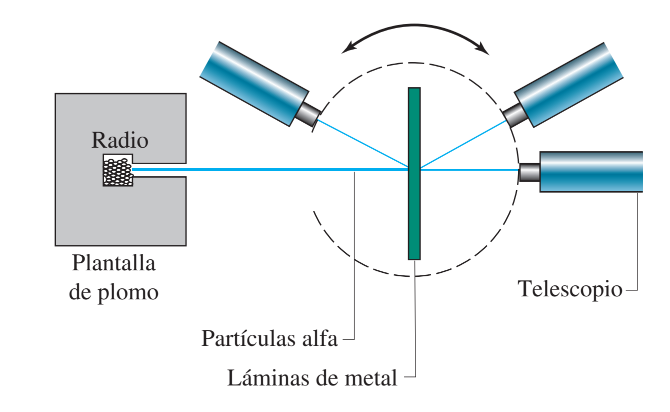
El aparato utilizado en estos estudios está representado en la Figura 2.11. Las partículas alfa se detectaban mediante los destellos de luz que producían cuando chocaban con una pantalla de sulfuro de cinc montada al final de un telescopio. Cuando Geiger y Ernst Marsden, un estudiante, bombardearon láminas muy finas de oro con partículas α, lo que observaron fue lo siguiente:

- La mayor parte de las partículas α atravesaban la lámina sin desviarse.
- Algunas partículas α se desviaban ligeramente.
- Unas pocas (alrededor de una por cada 20 000) se desviaban mucho al atravesar la lámina.
- Un número semejante no atravesó la lámina sino que rebotó en la misma dirección con la que había llegado.

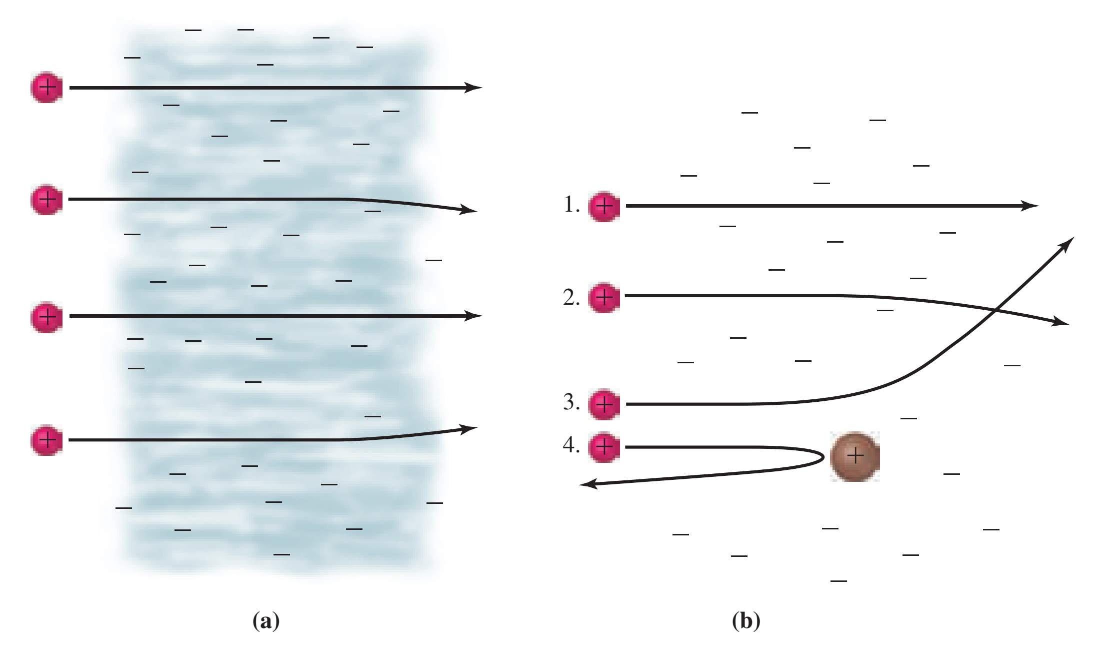
El amplio ángulo de dispersión sorprendió enormemente a Rutherford. Algunos años después comentó que esta observación fue «tan creíble como si después de haber disparado un proyectil de 15 pulgadas a un trozo de papel de seda, éste hubiera vuelto y le hubiera golpeado». No obstante, hacia 1911, Rutherford ya tenía una explicación. Basó su explicación en un modelo del átomo conocido como el *átomo nuclear*, que tiene las siguientes características:

▶ Quizás porque encontró aburrido el estar sentado en la oscuridad contando destellos de luz en una pantalla de sulfuro de cinc, Geiger pensó en desarrollar un detector de radiación automático. El resultado fue el conocido contador Geiger.

1. La mayor parte de la masa y toda la carga positiva de un átomo está centrada en una región muy pequeña denominada el *núcleo*. La mayor parte del átomo es *un espacio vacío*.
2. La magnitud de la carga positiva es diferente para los distintos átomos y es aproximadamente la mitad del peso atómico del elemento.
3. Fuera del núcleo existen tantos electrones como unidades de carga positiva hay en el núcleo. El átomo en su conjunto es eléctricamente neutro.



▶ FIGURA 2.11
La dispersión de partículas α por una lámina metálica
El telescopio se mueve sobre un carril circular alrededor de una cámara en la que se ha hecho el vacío donde se encuentra la lámina metálica. La mayor parte de las partículas α pasan a través de la lámina metálica sin desviarse pero algunas se desvían con grandes ángulos.



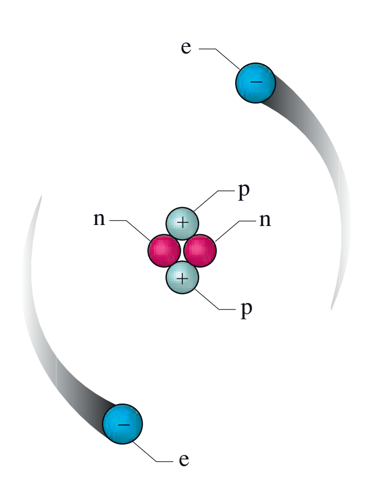
▲ FIGURA 2.12
Explicación de los resultados de los experimentos de dispersión de las partículas α
(a) Las expectativas de Rutherford consistían en que las pequeñas partículas α con carga positiva, pasarían a través de la nube con carga positiva del átomo de Thomson, sin desviarse apreciablemente. Algunas se desviarían ligeramente al pasar cerca de los electrones (presentes para neutralizar la carga positiva de la nube). **(b)** La explicación de Rutherford se basaba en el átomo nuclear. Con el modelo atómico basado en un núcleo pequeño y denso, cargado positivamente y con electrones extranucleares, se esperaría poder observar cuatro tipos diferentes de recorridos que realmente fueron observados:

1. recorridos en línea recta sin desviación para la mayor parte de las partículas α
2. ligeras desviaciones para las partículas α que pasan cerca de los electrones
3. grandes desviaciones para las partículas α que pasan cerca del núcleo.
4. reflexiones sobre la hoja, de las partículas α que se aproximan frontalmente al núcleo.

La expectativa inicial de Rutherford y su explicación sobre los experimentos con partículas α se describen en la Figura 2.12.

El descubrimiento de protones y neutrones

El átomo nuclear de Rutherford sugirió la existencia en los núcleos de los átomos, de partículas fundamentales de la materia cargadas positivamente. El mismo Rutherford descubrió estas partículas denominadas **protones** en 1919, al estudiar la dispersión de las partículas α por átomos de nitrógeno en el aire. Los protones eran liberados como resultado de colisiones entre partículas α y los núcleos de los átomos de nitrógeno. Aproximadamente en esta misma época, Rutherford predijo la existencia en el núcleo de partículas fundamentales eléctricamente neutras. En 1932, James Chadwick demostró la existencia de una nueva radiación penetrante que consistía en haces de partículas *neutras*. Estas partículas, llamadas **neutrones**, procedían de los núcleos de los átomos. Así pues, solamente hace 100 años que tenemos el modelo atómico sugerido en la Figura 2.13.



▲ FIGURA 2.13
El átomo nuclear, representación del átomo de helio
En este dibujo se muestran los electrones mucho más próximos al núcleo de lo que se encuentran en la realidad. La situación real es más parecida a lo siguiente: si el átomo completo estuviera representado por una habitación, de 5m × 5m × 5m, el núcleo solo ocuparía aproximadamente el mismo espacio que el punto al final de esta frase.

2.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

A la luz de la información presentada en este apartado del texto, explique cuál de los tres postulados de la teoría atómica de Dalton, página 37, puede todavía considerarse correcto y cuál no.

TABLA 2.1 Propiedades de las tres partículas fundamentales				
	Carga eléctrica		Masa	
	SI (C)	Atómica	SI (g)	Atómica (u)[a]
Protón	$+1{,}6022 \times 10^{-19}$	+1	$1{,}6726 \times 10^{-24}$	1,0073
Neutrón	0	0	$1{,}6749 \times 10^{-24}$	1,0087
Electrón	$-1{,}6022 \times 10^{-19}$	−1	$9{,}1094 \times 10^{-28}$	0,00054858

[a]u es el símbolo SI para la unidad de masa atómica (abreviatura uma)

► Las masas del protón y neutrón se diferencian en la cuarta cifra significativa. Sin embargo, las cargas del protón y electrón se cree que son exactamente iguales en magnitud, pero de signo opuesto. Las cargas y las masas se conocen con más precisión que la que se indica aquí. Valores más precisos se dan en la contraportada posterior.

Propiedades de protones, neutrones y electrones

El número de protones en un átomo recibe el nombre de **número atómico**, o **número de protones, *Z***. El número de electrones en un átomo también es igual a Z porque el átomo es eléctricamente neutro. El número total de protones y neutrones en un átomo se llama **número másico, *A*.** El **número de neutrones** es $A - Z$. Un electrón posee una unidad atómica de carga negativa, un protón posee una unidad atómica de carga positiva y un neutrón es eléctricamente neutro. La Tabla 2.1 presenta las cargas y masas de los protones, neutrones y electrones de dos maneras diferentes.

La **unidad de masa atómica**, (descrita más ampliamente en la Sección de Masas atómicas) se define como exactamente 1/12 de la masa del átomo conocido como carbono-12. Una unidad de masa atómica se expresa por la abreviatura uma, y se indica por el símbolo u. Como puede verse en la Tabla 2.1, las masas del protón y neutrón son ligeramente mayores que 1 u. De forma comparativa, la masa de un electrón es solo aproximadamente 1/2000 veces la masa del protón o neutrón.

Las tres partículas subatómicas consideradas en esta sección son las únicas implicadas en los fenómenos que nos interesan en este texto. Sin embargo, debe tener en cuenta que el estudio de la materia a nivel fundamental debe considerar otras muchas partículas subatómicas. El electrón, se cree que es una partícula fundamental. Sin embargo la física moderna ahora considera que el protón y neutrón están formados también por otras partículas más fundamentales.

2.4 Los elementos químicos

Ahora que hemos adquirido algunas ideas fundamentales sobre la estructura atómica, podemos discutir de forma sistemática el concepto de elemento químico.

Todos los átomos de un determinado elemento tienen el mismo número atómico, *Z*. Es decir, todos los átomos con el mismo número de protones, son átomos del mismo elemento.

Los elementos que se muestran en la contraportada delantera tienen números atómicos desde $Z = 1$ a $Z = 112$. Cada elemento tiene un nombre y un símbolo característicos. Los **símbolos químicos** son abreviaturas de una o dos letras de su nombre. La primera letra del símbolo (pero nunca la segunda) es mayúscula; por ejemplo: carbono, C; oxígeno, O; neón, Ne; y silicio, Si. Algunos elementos conocidos desde la antigüedad tienen símbolos basados en sus nombres en latín, tales como Fe para el hierro (*ferrum*) y Pb para el plomo (*plumbum*). El elemento sodio, tiene el símbolo Na, basado en el nombre en latín, del carbonato de sodio, *natrium.* El potasio tiene el símbolo K, basado en el nombre en latín, del carbonato de potasio, *kalium.* El símbolo para el wolframio, W, está basado en el alemán, w*olfram*.

► El descubrimiento del elemento 112 ha sido corroborado recientemente por la IUPAC. Sin embargo todavía no tiene nombre ni símbolo.

► Otros símbolos atómicos no basados en nombres en español son Cu, Ag, Sn, Sb, Au y Hg.

Los elementos posteriores al uranio ($Z = 92$) no se encuentran en la naturaleza, y deben ser sintetizados en aceleradores de partículas (descrito en el Capítulo 25). Los elementos con los números atómicos más altos, se han obtenido únicamente en un número limitado de ocasiones, y solo unos pocos átomos a la vez. Han surgido controversias inevitables sobre cuál fue el equipo investigador que descubrió alguno de los nuevos elementos, y sobre si el descubrimiento tuvo lugar realmente. Sin embargo se ha alcanza-

do un acuerdo internacional sobre los 112 primeros elementos. Excepto el elemento 112, cada uno de ellos tiene ahora un nombre y símbolo oficial.

Isótopos

Para representar la composición de cualquier átomo particular, necesitamos especificar el número de protones (p), neutrones (n), y electrones (e). Podemos hacer esto con el siguiente simbolismo

$$\text{número p + número n} \rightarrow {}^{A}_{Z}\text{E} \leftarrow \text{símbolo del elemento}; \quad \text{número p} \rightarrow Z \tag{2.1}$$

Este esquema indica que el átomo es del elemento E y que tiene un número atómico Z y un número de masa A. Por ejemplo, un átomo de aluminio, representado por ${}^{27}_{13}\text{Al}$ tiene 13 protones y 14 neutrones en su núcleo, y 13 electrones fuera del núcleo. (Recuerde que un átomo tiene el mismo número de electrones que de protones.)

Contrariamente a lo que Dalton pensó, ahora sabemos que los átomos de un elemento no tienen todos necesariamente la misma masa. En 1912, J. J. Thomson midió las razones masa-carga de los iones positivos formados en el gas neón. A partir de estas razones, dedujo que aproximadamente el 91 por ciento de los átomos tenían una masa determinada y que los átomos restantes eran aproximadamente un 10 por ciento más pesados. Todos los átomos de neón tienen diez protones en su núcleo y la mayor parte de ellos también tiene diez neutrones. Sin embargo, unos pocos átomos de neón tienen 11 neutrones y algunos tienen 12. Podemos representar estos tres tipos diferentes de átomos de neón como

◀ Debido a que el *neón* es el único elemento con $Z = 10$, los símbolos ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{21}\text{Ne}$ y ${}^{22}\text{Ne}$ contienen el mismo significado que ${}^{20}_{10}\text{Ne}$, ${}^{21}_{10}\text{Ne}$ y ${}^{22}_{10}\text{Ne}$.

$${}^{20}_{10}\text{Ne} \qquad {}^{21}_{10}\text{Ne} \qquad {}^{22}_{10}\text{Ne}$$

◀ Los elementos número impar tienden a tener menos isótopos que los de número par. En la Sección 25.7 se explicará por qué.

Todos los átomos que tienen el *mismo* número atómico (Z) pero *diferentes* números de masa (A), se denominan **isótopos**. De todos los átomos de Ne de la Tierra, el 90,51 por ciento son ${}^{20}_{10}\text{Ne}$. Los porcentajes de ${}^{21}_{10}\text{Ne}$ y ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ son 0,27 y 9,22%, respectivamente. Estos porcentajes: 90,51%, 0,27%, 9,22%, son los **porcentajes de abundancia natural** de los tres isótopos de neón. A veces los números de masa de los isótopos se incorporan a los nombres de los elementos, como neón-20 (léase neón veinte). El porcentaje de abundancia natural de los isótopos se da en base a su *número* y no a su masa. Así, de cada 10 000 átomos de Ne, 9051 son átomos de neón-20. Algunos elementos, tal como existen en la naturaleza, contienen un único tipo de átomos y por tanto no tienen isótopos naturales*. El aluminio, por ejemplo, está formado únicamente por átomos de aluminio-27.

◀ Normalmente todos los isótopos de un elemento comparten el mismo nombre y símbolo atómico, la excepción es el hidrógeno. El isótopo ${}^{2}_{1}\text{H}$ se denomina deuterio, símbolo D, y ${}^{3}_{1}\text{H}$ es el tritio (T).

Iones

Cuando los átomos pierden o ganan electrones, por ejemplo en el curso de una reacción química, las especies formadas se denominan **iones** y llevan cargas netas. Como el electrón tiene carga negativa, cuando se añaden uno o más electrones a un átomo eléctricamente neutro, se forma un ion cargado negativamente. Al perder electrones, se produce un ion cargado positivamente. El número de protones no cambia cuando un átomo se convierte en un ion. Por ejemplo, ${}^{20}\text{Ne}^{+}$ y ${}^{22}\text{Ne}^{2+}$ son iones. El primero tiene diez protones, diez neutrones y *9* electrones. El segundo también tiene diez protones, pero tiene 12 neutrones y *8* electrones. La carga de un ion es igual al número de protones *menos* el número de electrones. Es decir

$$\text{número p + número n} \rightarrow {}^{A}_{Z}\text{E}^{\#\pm} \leftarrow \text{número p} - \text{número e}; \quad \text{número p} \rightarrow Z \tag{2.2}$$

◀ En esta expresión, #± indica que la carga se escribe con el número # *antes* del signo + o −. Sin embargo, cuando la carga es 1+ o 1−, no se incluye el número 1.

Otro ejemplo es el ion ${}^{16}\text{O}^{2-}$. En este ion hay 8 protones (número atómico 8), 8 neutrones (número de masa − número atómico) y *10* electrones ($8 - 10 = -2$).

---

* **Núclido o nucleido** es el término general utilizado para describir un átomo con un número atómico y un número de masa determinados. Aunque hay varios elementos con un único núclido natural, es posible obtener otros núclidos de estos elementos (isótopos) por medios artificiales (*véase* la Sección 25.3). Sin embargo, los isótopos artificiales son radiactivos. En todos los casos el número de isótopos sintéticos es varias veces superior al número de los naturales.

EJEMPLO 2.3 Relaciones entre el número de protones, neutrones y electrones de los átomos y iones

Conocido el símbolo de un elemento, indique su número de protones, neutrones y electrones, (a) un átomo de bario-135 y (b) un ion de selenio-80 con doble carga negativa.

Planteamiento

Dado el nombre de un elemento, podemos encontrar el símbolo y el número atómico, Z, para ese elemento en una lista de los elementos o en la tabla periódica. Para determinar el número de protones, neutrones y electrones, utilizamos las siguientes relaciones:

$$Z = \text{número p} \qquad A = \text{número p} + \text{número n}; \qquad \text{carga} = \text{número p} - \text{número e}$$

Las relaciones anteriores se resumen en la expresión (2.2).

Resolución

(a) Conocemos el nombre, bario, y el número de masa del átomo, 135. A partir de una lista de los elementos o una tabla periódica obtenemos el símbolo, Ba, y el número atómico, $Z = 56$, que nos conduce a la siguiente representación simbólica

$$^{135}_{56}\text{Ba}$$

A partir de este símbolo se puede deducir que el átomo neutro tiene 56 protones, un número de neutrones de $A - Z = 135 - 56 = 79$ y un número de electrones igual a Z, es decir, 56 electrones.

(b) Conocemos el nombre, selenio, y el número de masa del ion, 80. A partir de una lista de los elementos o una tabla periódica, obtenemos el símbolo, Se, y el número atómico, 34. Sabiendo que el ion tiene una carga de 2–, tenemos los datos necesarios para escribir el símbolo

$$^{80}_{34}\text{Se}^{2-}$$

A partir de este símbolo podemos deducir que el ion tiene 34 protones, un número de neutrones de $A - Z = 80 - 34 = 46$ y 36 electrones, que conducen a una carga neta de $+34 - 36 = -2$.

Conclusión

Al escribir el símbolo de un átomo o ion particular, con frecuencia omitimos el número atómico. Por ejemplo, para $^{135}_{56}\text{Ba}$ y $^{80}_{34}\text{Se}^{2-}$, con frecuencia utilizamos las representaciones más simples ^{135}Ba y $^{80}\text{Se}^{2-}$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice la notación $^{A}_{Z}E$ para representar al isótopo de plata que tiene 62 neutrones.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la notación $^{A}_{Z}E$ para representar a un ion de cinc que tiene el mismo número de electrones que un átomo del isótopo de cadmio-112. Justifique por qué puede haber más de una respuesta.

2.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

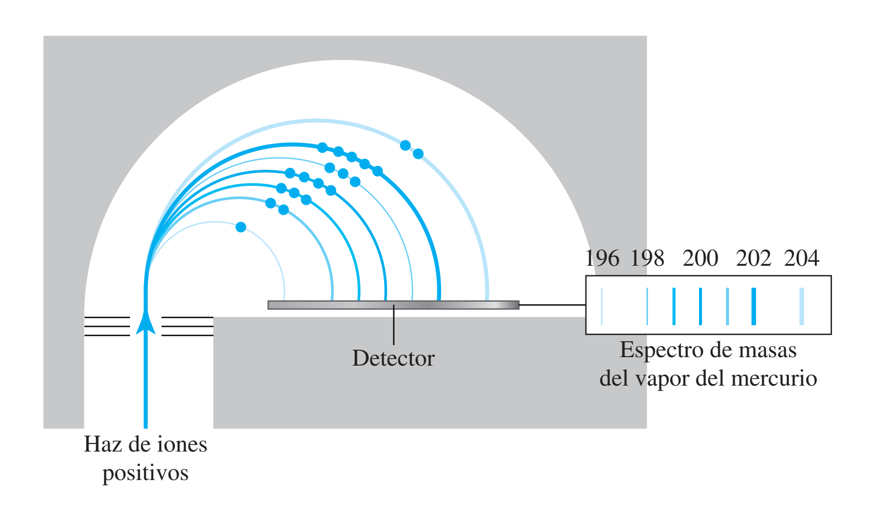
¿Cuál es la única excepción a la afirmación de que todos los átomos están formados por protones, neutrones y electrones?

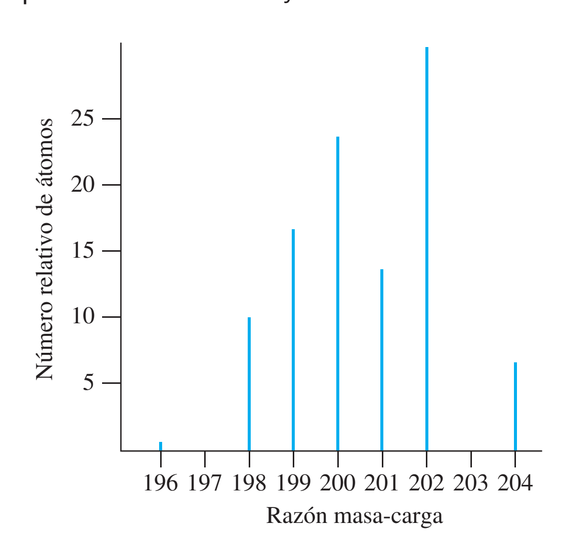
► Normalmente suponemos que los objetos con carga de igual signo, como los protones, se repelen unos a otros. Las fuerzas que mantienen juntos los protones y neutrones en el núcleo son mucho más fuertes que las fuerzas eléctricas ordinarias (*véase* la Sección 25.6).

Masas isotópicas

No podemos determinar la masa de un átomo individual únicamente sumando las masas de sus partículas fundamentales. Cuando los protones y neutrones se combinan para formar un núcleo, una cantidad muy pequeña de la masa original se convierte en energía y se desprende. Pero no se puede predecir el valor de esta energía llamada energía nuclear. Por consiguiente, la determinación de las masas de átomos individuales es algo que debe hacerse *experimentalmente* de la siguiente manera. Por acuerdo internacional, se elige un tipo de átomo y se le asigna una determinada masa. Este estándar es un átomo del isótopo carbono-12, al que se asigna una masa exactamente de 12 unidades de masa atómica, es decir, 12 u. A continuación se determinan las masas de otros átomos en relación al carbono-12. Para hacer esto utilizamos un **espectrómetro de masas.** En este dispositivo, un haz de iones gaseosos pasa a través de campos eléctricos y magnéticos y se separa en sus componentes de diferente masa. Los iones separados se enfocan a un ins-

► Esta definición también establece que una unidad de masa atómica (1 u) es *exactamente* 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12.





▲ FIGURA 2.14
Un espectrómetro de masas y un espectro de masas
En este espectrómetro de masas se ioniza una muestra gaseosa por bombardeo con electrones en la parte inferior del aparato (que no se muestra). Los iones positivos así formados, se someten a un campo eléctrico generado entre las placas selectoras de velocidad que están cargadas eléctricamente, y a un campo magnético perpendicular a la página del libro. Sólamente los iones con una determinada velocidad pasan a través de las placas y son desviados por el campo magnético según trayectorias circulares. Los iones que tienen masas distintas llegan a zonas diferentes del detector, que en el esquema es una placa fotográfica. Cuanto mayor sea el número de iones de un determinado tipo, mayor será la respuesta del detector, es decir, mayor será la intensidad de la línea sobre la placa fotográfica. En el espectro de masas que se muestra para el mercurio, la respuesta del detector de iones (intensidad de las líneas de la placa fotográfica), se convierte en una escala relativa de número de átomos. Los porcentajes de abundancia natural de los isótopos de mercurio son ^{196}Hg, 0,146%; ^{198}Hg, 10,02%; ^{199}Hg, 16,84%; ^{200}Hg, 23,13%; ^{201}Hg, 13,22%; ^{202}Hg, 29,80%; ^{204}Hg, 6,85%.

◄ El primer estándar para las masas atómicas ha evolucionado con el tiempo. Por ejemplo, originalmente, Dalton asignó al H la masa de 1 u. Más tarde los químicos tomaron el oxígeno natural como 16 u como definición de la escala de pesos atómicos. Al mismo tiempo, los físicos definieron el isótopo oxígeno-16 como 16 u, lo que provocó conflicto en los valores. En 1971 se adoptó el estándar universal del carbono-12 que resolvió estas diferencias.

trumento de medida que registra su presencia y sus cantidades. La Figura 2.14 ilustra la técnica de espectroscopia de masas y un espectro de masas.

Aunque los números de masa son números enteros, las masas reales de los átomos individuales (en unidades de masa atómica, u) nunca son números enteros, excepto para el carbono-12. Sin embargo, tienen un valor muy próximo a los correspondientes números de masa como se puede ver para el isótopo oxígeno-16. A partir de datos de espectros de masas se encuentra que la razón de las masas de ^{16}O a ^{12}C es 1,33291. Por tanto, la masa del átomo de oxígeno-16 es

$$1{,}33291 \times 12 \text{ u} = 15{,}9949 \text{ u}$$

que es casi igual al número de masa 16.

EJEMPLO 2.4 Determinación de masas isotópicas por espectrometría de masas

Con los datos del espectro de masas se encuentra que la masa de un átomo de oxígeno-16 es 1,06632 veces mayor que la masa de un átomo de nitrógeno-15. Dado que el ^{16}O tiene una masa de 15,9949 u (ver arriba), ¿cuál es la masa de un átomo de nitrógeno-15, en u?

Planteamiento

Dada la razón (masa de ^{16}O/masa de ^{15}N) = 1,06632 y que la masa de ^{16}O es 15,9949 u, se obtiene la masa de ^{15}N.

Resolución

Se sabe que

$$\frac{\text{masa de } ^{16}\text{O}}{\text{masa de } ^{15}\text{N}} = 1{,}06632$$

(continúa)

Se resuelve la expresión anterior y se obtiene la masa del ^{15}N sustituyendo la masa de ^{16}O, 15,9949 u. Se obtiene

$$\text{masa de } ^{15}\text{N} = \frac{\text{masa de } ^{16}\text{O}}{1{,}06632} = \frac{15{,}9949 \text{ u}}{1{,}06632} = 15{,}0001 \text{ u}$$

Conclusión

La masa del ^{15}N está muy próxima a 15, como era de esperar. Si hubiéramos multiplicado erróneamente por la razón 1,06632 en lugar de dividir, el resultado hubiera sido ligeramente mayor que 16 y claramente incorrecto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la razón de masas para $^{202}Hg/^{12}C$, si la masa isotópica del ^{202}Hg es 201,97062 u?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se encuentra que un isótopo con número atómico 64 y número de masa 158 tiene una razón de masas en relación a la del carbono-12 de 13,16034. ¿Cuál es el isótopo, cuál es el número de masa en u y cuál es su masa en relación al oxígeno-16?

2.5 Masa atómica

► El carbono-14, utilizado para datar por el método del carbono radiactivo, se forma en la parte alta de la atmósfera. La cantidad de carbono-14 en la Tierra es demasiado pequeña para afectar a la masa atómica del carbono.

En una tabla de masas atómicas el valor que se encuentra para el carbono es 12,0107, aunque la masa atómica estándar es *exactamente* 12. ¿Por qué existe esta diferencia? La masa atómica estándar está basada en una muestra de carbono que contiene sólamente átomos de carbono-12, mientras que el carbono que existe en la naturaleza contiene también algunos átomos de carbono-13. La existencia de estos dos isótopos es la causa de que la masa atómica observada sea mayor de 12. La **masa atómica (peso)*** de un elemento es la media de las masas isotópicas, *ponderada* de acuerdo a las abundancias en la naturaleza de los isótopos del elemento. En un valor medio ponderado debemos dar más importancia (dar mayor peso) a la cantidad que representa al isótopo con mayor abundancia. Puesto que los átomos de carbono-12 son mucho más abundantes que los de carbono-13, la media ponderada debe estar mucho más próxima a 12 que a 13. Este es el resultado que se obtiene cuando se aplica la siguiente ecuación general, donde el lado derecho de la ecuación incluye un término para cada isótopo natural.

RECUERDE

que el factor de abundancia es el porcentaje de abundancia dividido por 100. Por tanto, una abundancia del 98,93% es un factor de abundancia de 0,9893.

$$\begin{matrix}\text{masa at.}\\ \text{de un}\\ \text{elemento}\end{matrix} = \left(\begin{matrix}\text{abundancia}\\ \text{fraccional del}\\ \text{isótopo 1}\end{matrix} \times \begin{matrix}\text{masa del}\\ \text{isótopo 1}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{abundancia}\\ \text{fraccional del}\\ \text{isótopo 2}\end{matrix} \times \begin{matrix}\text{masa del}\\ \text{isótopo 2}\end{matrix}\right) + \dots \qquad \textbf{(2.3)}$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (2.3) representa la contribución del isótopo 1; el segundo término representa la contribución del isótopo 2 y así sucesivamente.

En el ejemplo 2.6, utilizaremos la ecuación (2.3) con los datos adecuados pero primero vamos a ilustrar las ideas del factor de abundancia y una media ponderada de diferente forma para establecer la masa atómica del carbono natural. El espectro de masas del carbono muestra que el 98,93 por ciento de los átomos de carbono son de carbono-12 con una masa de 12 u; el resto son átomos de carbono-13 con una masa de 13,0033548378 u. Por tanto

$$\begin{aligned}\begin{matrix}\text{masa at. del}\\ \text{carbono natural}\end{matrix} &= 0{,}9893 \times 12 \text{ u} + (1 - 0{,}9893) \times 13{,}0033548378 \text{ u}\\ &= 13{,}0033548378 \text{ u} - 0{,}9893 \times (13{,}0033548378 \text{ u} - 12 \text{ u})\\ &= 13{,}0033548378 \text{ u} - 0{,}9893 \times (1{,}0033548378 \text{ u})\\ &= 13{,}0033548378 \text{ u} - 0{,}9893\\ &= 12{,}0107 \text{ u}\end{aligned}$$

* Desde la época de Dalton, las masas atómicas se han llamado pesos atómicos y la mayoría de los químicos todavía siguen usando este término. Aunque, lo que estamos describiendo aquí es masa, no peso. Las viejas costumbres tardan en desaparecer.

Es importante observar que en el esquema anterior, 12 u y el «1» que aparece en el factor (1 − 0,9893) son números exactos. Por tanto, aplicando las reglas de las cifras significativas, (*véase* Capítulo 1), la masa atómica del carbono puede darse con cuatro cifras decimales.

Para determinar la masa atómica de un elemento que tiene tres isótopos naturales, como el potasio, hay que considerar tres contribuciones a la media ponderada, y así sucesivamente.

Los porcentajes de abundancia de la mayor parte de los elementos en la naturaleza permanecen casi constantes de una muestra a otra. Por ejemplo, las proporciones de los átomos de ^{12}C y ^{13}C son las mismas en muestras de carbono puro (diamante), el gas dióxido de carbono, o una forma mineral de carbonato de calcio (calcita). Podemos tratar todos los materiales que contienen carbono como si hubiera un solo tipo *hipotético* de átomo de carbono con una masa de 12,0107 u. Esto significa que, una vez determinadas las masas atómicas medias ponderadas, podemos sencillamente utilizar estos valores en los cálculos que implican masas atómicas.

A veces, lo que se necesita es tener una comprensión cualitativa de la relación entre las masas isotópicas, los porcentajes de abundancia natural y las masas atómicas medias ponderadas, y no es necesario el cálculo, como se ilustra en el Ejemplo 2.5. El Ejemplo 2.6 y los ejemplos prácticos que lo acompañan proporcionan más aplicaciones de la Ecuación (2.3).

La tabla de masas atómicas en la contraportada delantera, muestra que algunas masas atómicas están establecidas con más precisión que otras. Por ejemplo, la masa atómica del F se da como 18,9984 u y la del Kr como 83,798 u. De hecho, la masa atómica del F se conoce incluso con más precisión, (18,9984032 u); el valor de 18,9984 u se ha redondeado a seis cifra significativas. ¿Por qué la masa atómica del F se conoce con mucha más precisión que la del Kr? Solo existe un tipo de átomo de F en la naturaleza: F-19. La determinación de la masa atómica del flúor significa establecer la masa de

EJEMPLO 2.5 Significado de las masas atómicas medias ponderadas

Los dos isótopos naturales del litio, litio-6 y litio-7, tienen masas de 6,01513 u y 7,01600 u, respectivamente. ¿Cuál de ellos tiene mayor abundancia natural?

Planteamiento

Mire la masa atómica del Li, y compárela con las masas del ^{6}Li y ^{7}Li. Si la masa atómica del Li está más próxima a la del ^{6}Li, entonces el ^{6}Li es el isótopo más abundante. Si la masa atómica del Li está más próxima a la del ^{7}Li, entonces el ^{7}Li es el isótopo más abundante.

Resolución

A partir de una tabla de masa atómicas, contraportada delantera, vemos que la masa atómica del Li es 6,941 u. Como este valor, una masa atómica media ponderada, está mucho más próximo a 7,01600 u que a 6,01512 u, el litio-7 debe ser el isótopo más abundante.

Conclusión

Las masas atómicas de isótopos individuales pueden determinarse con mucha precisión. Los valores dados antes para ^{6}Li y ^{7}Li se han redondeado a cinco cifras decimales. Los valores precisos son 6,015122795 u y 7,01600455 u

---

EJEMPLO PRÁCTICO A: Los dos isótopos naturales del boro, boro-10 y boro-11, tienen masas atómicas 10,0129370 u y 11,0093054 u, respectivamente. ¿Cuál de ellos tiene mayor abundancia natural?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El indio tiene dos isótopos naturales y una masa atómica ponderada de 114,818 u. Uno de los isótopos tiene una masa de 112,904058 u. ¿Cuál de los siguientes posibles isótopos: ^{111}In, ^{112}In, ^{114}In, o ^{115}In es el segundo isótopo natural? ¿Cuál de los dos isótopos naturales es el más abundante?

Ejemplo 2.6 Relación entre las masas y abundancias naturales de los isótopos y la masa atómica de un elemento

El bromo tiene dos isótopos naturales. Uno de ellos, el bromo-79 tiene una masa de 78,9183 u y una abundancia natural de 50,69 por ciento. ¿Cuál debe ser la masa y el porcentaje de abundancia natural del otro, bromo-81?

Planteamiento

Aunque no se da explícitamente se conoce la masa del Br. En la contraportada delantera se encuentra la masa atómica del Br, 79,904 u. Se necesita aplicar dos conceptos clave: (1) la masa atómica del Br media ponderada de las masas de ^{79}Br y ^{81}Br, y (2) los porcentajes de abundancia natural del ^{79}Br y ^{81}Br deben sumar 100.

Resolución

La masa atómica del Br es una media ponderada de las masas del ^{79}Br y ^{81}Br:

$$\text{masa atómica} = \begin{pmatrix}\text{fracción de átomos}\\ \text{de } ^{79}\text{Br} \times \text{masa de } ^{79}\text{Br}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{fracción de átomos}\\ \text{de } ^{81}\text{Br} \times \text{masa de } ^{81}\text{Br}\end{pmatrix}$$

Como los porcentajes de abundancia natural deben sumar 100, el porcentaje del ^{81}Br es 100% − 50,69% = 49,31%. Sustituyendo 79,904 u por la masa atómica del elemento, 78,9183 por la masa del ^{79}Br y los factores de abundancia de los dos isótopos, se obtiene

$$79{,}904\text{ u} = (0{,}5069 \times 78{,}9183\text{ u}) + (0{,}4931 \times \text{masa de } ^{81}\text{Br})$$

$$= 40{,}00\text{ u} + (0{,}4931 \times \text{masa de } ^{81}\text{Br})$$

$$\text{masa de } ^{81}\text{Br} = \frac{79{,}904\text{ u} - 40{,}00\text{ u}}{0{,}4931} = 80{,}92\text{ u}$$

La abundancia natural del bromo-81, con cuatro cifras significativas es 49,31 por ciento y su masa es 80,92 u.

Conclusión

Se puede comprobar el resultado final resolviendo el problema a la inversa utilizando números ligeramente redondeados. La masa atómica del Br es $50{,}69\% \times 78{,}92\text{ u} + 49{,}31\% \times 80{,}92\text{ u} \approx \frac{1}{2}(79\text{ u} + 81\text{ u}) = 80\text{ u}$. La masa atómica estimada (80 u) está próxima a la masa atómica real de 79,904 u.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Las masas y los porcentajes de abundancia natural de los tres isótopos naturales del silicio son ^{28}Si 27,9769265325 u, 92,223%; ^{29}Si 28,976494700 u, 4,685%; ^{30}Si 29,973377017 u, 3,092%. Calcule la masa atómica media ponderada del silicio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice los datos del Ejemplo 2.5 para determinar los porcentajes de abundancia natural del litio-6 y litio-7.

este tipo de átomo con tanta precisión como sea posible. La masa atómica del criptón se conoce con menos precisión porque el criptón tiene seis isótopos naturales. Debido a la distribución de los porcentajes de los isótopos difiere ligeramente de una muestra a otra, la masa atómica media ponderada del criptón no puede establecerse con mucha precisión.

2.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El valor de la masa atómica tabulado para el cromo en la contraportada delantera es 51,9961 u. ¿Se podría concluir que la abundancia natural de los átomos de cromo son todos del tipo $^{52}_{24}$Cr? La misma tabla muestra un valor de 65,409 u para el cinc. ¿Se podría concluir que el cinc se encuentra como una mezcla de isótopos? Explíquelo.

2.6 Introducción a la tabla periódica

Los científicos emplean mucho tiempo en organizar la información en patrones útiles. Sin embargo, para poder organizar la información, deben tenerla y ésta debe ser correcta. Los botánicos en el siglo XVIII tenían suficiente información sobre las plantas para organizar su campo de estudio. Debido a incertidumbres en las masas atómicas y debido a que muchos elementos no se habían descubierto, los químicos no fueron capaces de organizar los elementos hasta un siglo después.

Podemos distinguir un elemento de los otros mediante su conjunto particular de propiedades físicas observables. Por ejemplo, el sodio tiene una densidad baja, de 0,971 g/cm^3 y un punto de fusión bajo, 97,81 °C. Ningún otro elemento tiene la misma combinación de densidad y punto de fusión. Sin embargo el potasio también tiene una densidad baja, 0,862 g/cm^3, y un punto de fusión bajo, 63,65 °C, como el sodio. El sodio y el potasio se parecen también en que ambos son buenos conductores del calor y de la electricidad y ambos reaccionan violentamente con el agua desprendiendo gas hidrógeno. Por otro lado, el oro tiene una densidad de 19,32 g/cm^3 y un punto de fusión de 1064 °C, que son mucho más altos que los del sodio y potasio y no reacciona con el agua, ni siquiera con los ácidos ordinarios. Sin embargo el oro, se parece al sodio y al potasio en su capacidad de conducir el calor y la electricidad. El cloro es muy diferente al sodio, el potasio y el oro. Es un gas en condiciones ordinarias, lo que significa que el cloro sólido tiene un punto de fusión muy por debajo de la temperatura ambiente, −101 °C. Además el cloro no es conductor del calor y la electricidad.

Incluso a partir de estos datos limitados obtenemos un indicio para hacer un esquema de clasificación útil de los elementos. Si el esquema consiste en agrupar los elementos con propiedades semejantes, el sodio y el potasio deberían aparecer en el mismo grupo. Si el esquema de clasificación trata de distinguir de alguna manera entre elementos que son buenos conductores del calor y la electricidad de aquellos que no lo son, el cloro estaría separado del sodio, potasio y oro. El sistema de clasificación que buscamos es el que se muestra en la Figura 2.15 (y en la contraportada delantera) y es conocido como la **tabla periódica** de los elementos. En el Capítulo 9, describiremos cómo se organizó la

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1,00794																	2 **He** 4,00260
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,01218											5 **B** 10,811	6 **C** 12,0107	7 **N** 14,0067	8 **O** 15,9994	9 **F** 18,9984	10 **Ne** 20,1797
11 **Na** 22,9898	12 **Mg** 24,3050											13 **Al** 26,9815	14 **Si** 28,0855	15 **P** 30,9738	16 **S** 32,065	17 **Cl** 35,453	18 **Ar** 39,948
19 **K** 39,0983	20 **Ca** 40,078	21 **Sc** 44,9559	22 **Ti** 47,867	23 **V** 50,9415	24 **Cr** 51,9961	25 **Mn** 54,9380	26 **Fe** 55,845	27 **Co** 58,9332	28 **Ni** 58,6934	29 **Cu** 63,546	30 **Zn** 65,409	31 **Ga** 69,723	32 **Ge** 72,64	33 **As** 74,9216	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,904	36 **Kr** 83,798
37 **Rb** 85,4678	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,9059	40 **Zr** 91,224	41 **Nb** 92,9064	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,07	45 **Rh** 102,906	46 **Pd** 106,42	47 **Ag** 107,868	48 **Cd** 112,411	49 **In** 114,818	50 **Sn** 118,710	51 **Sb** 121,760	52 **Te** 127,60	53 **I** 126,904	54 **Xe** 131,293
55 **Cs** 132,905	56 **Ba** 137,327	57–71 **La–Lu**	72 **Hf** 178,49	73 **Ta** 180,948	74 **W** 183,84	75 **Re** 186,207	76 **Os** 190,23	77 **Ir** 192,217	78 **Pt** 195,084	79 **Au** 196,967	80 **Hg** 200,59	81 **Tl** 204,383	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 208,980	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89–103 **Ac–Lr**	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (266)	107 **Bh** (264)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (268)	110 **Ds** (271)	111 **Rg** (272)							

*Serie de lantánidos	57 **La** 138,905	58 **Ce** 140,116	59 **Pr** 140,908	60 **Nd** 144,242	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,36	63 **Eu** 151,964	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,925	66 **Dy** 162,500	67 **Ho** 164,930	68 **Er** 167,259	69 **Tm** 168,934	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
†Serie de actínidos	89 **Ac** (227)	90 **Th** 232,038	91 **Pa** 231,036	92 **U** 238,029	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

▲ FIGURA 2.15
La tabla periódica de los elementos
Las masas atómicas están referidas al carbono-12. Para algunos elementos radiactivos, los números entre paréntesis son los números de masa de los isótopos más estables. Los metales se muestran en marrón claro, los no metales en azul y los metaloides en verde. Los gases nobles, que también son no metales, en rosa.

RECUERDE

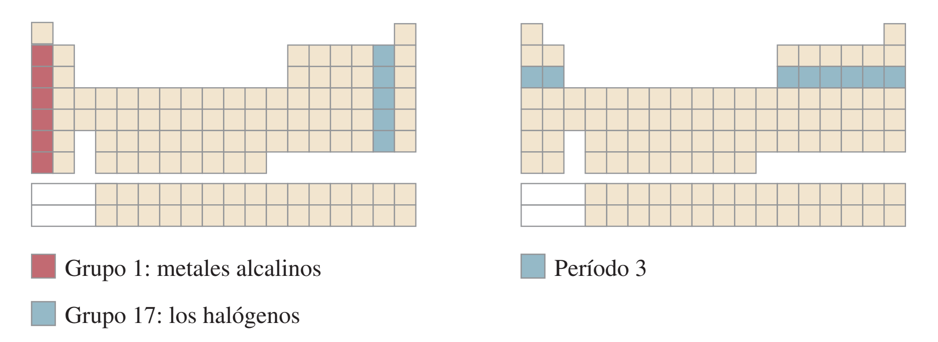
que la tabla periódica que se muestra en la Figura 2.15 es la que recomienda actualmente la IUPAC. El descubrimiento del elemento 112 ha sido reconocido por la IUPAC, en mayo de 2009, pero todavía no tiene nombre. Se han detectado elementos con número atómico mayor de 112 pero todavía no están reconocidos. En la Figura 2.15, el lutecio (Lu) y el laurencio (Lr) son los últimos miembros de las series de los lantánidos y actínidos, respectivamente. Se ha utilizado un potente argumento* para colocar al Lu y Lr en el grupo 3, con lo que la serie de los lantánidos terminaría en el Yterbio (Yb) y la serie de los actínidos terminaría en el nobelio (Nb). Hasta la fecha, la IUPAC no ha adjudicado un lugar para el Lu y Lr en el grupo 3.

* Véase W. B. Jensen, *J. Chem. Edu.*, **59**, 634 (1982).

tabla periódica y también aprenderemos su base teórica. Por el momento, solo consideraremos algunas características de la tabla.

▶ La característica más útil de las propiedades atómicas es que los elementos de un grupo tienen propiedades semejantes. Hay diferencias significativas dentro de un mismo grupo. Estas diferencias y sus causas es lo que tratamos de descubrir al estudiar química.

Características de la tabla periódica En la tabla periódica, los elementos se ordenan según el número atómico creciente, empezando a la izquierda en la parte más alta y organizándose en una serie de filas horizontales. Esta organización sitúa a los elementos semejantes en **grupos** *verticales* o **familias**. Por ejemplo, el sodio y el potasio se encuentran juntos en un grupo denominado 1, llamado de los *metales alcalinos*. Es de esperar que los otros miembros del grupo, como el cesio y el rubidio, tengan propiedades semejantes a las del sodio y potasio. El cloro se encuentra en el otro extremo de la tabla en el grupo 17. Algunos de los grupos tienen nombres característicos, generalmente relacionados con una propiedad importante de los elementos del grupo. Por ejemplo, los elementos del grupo 17 se llaman *halógenos*, término procedente del griego y que significa «formador de sal».



Cada elemento se ordena colocando su símbolo en el centro de un recuadro en la tabla. El número atómico del elemento (Z) se muestra encima del símbolo y la masa atómica media ponderada del elemento se muestra debajo de su símbolo. Algunas tablas periódicas proporcionan más información como la densidad y punto de fusión, pero el número atómico y masa atómica son suficientes normalmente para nuestras necesidades. Los elementos con masas atómicas entre paréntesis, tales como el plutonio, Pu (244), se obtienen sintéticamente y el número mostrado es el número de masa del isótopo más estable.

También es habitual dividir los elementos en dos grandes categorías conocidas como **metales** y **no metales**. En la Figura 2.15 se utilizan colores de fondo para distinguir los metales (marrón claro) de los no metales (azul y rosa). A temperatura ambiente todos los metales son sólidos, excepto el mercurio que es un líquido. Los metales generalmente son maleables (pueden ser estirados en láminas) y dúctiles (pueden ser estirados en hilos). Son buenos conductores del calor y la electricidad y tienen un aspecto lustroso o brillante. Los no metales generalmente tienen propiedades opuestas a los metales, tales como ser malos conductores del calor y la electricidad. Algunos de los no metales, como el nitrógeno, oxígeno y cloro, son gases a temperatura ambiente. Otros como el silicio y el azufre son sólidos frágiles. Solo el bromo es un líquido.

▶ Hay falta de acuerdo en definir los elementos denominados metaloides. Sin embargo se considera que son los elementos que se encuentran a los lados de la línea en escalera que separa a ambos tipos de elementos.

En la Figura 2.15 se destacan otras dos categorías, que son, un grupo especial de no metales, conocidos como los **gases nobles** (rosa) y un grupo pequeño de elementos llamados **metaloides** (verde) porque tienen algunas propiedades metálicas y otras no metálicas.

Las filas *horizontales* de la tabla se llaman **períodos**. Los períodos se numeran en el extremo izquierdo de la tabla periódica en la contracubierta delantera. El primer período de la tabla consta solo de dos elementos, hidrógeno y helio. Le siguen dos períodos de ocho elementos cada uno, del litio al neón y del sodio al argón. El cuarto y quinto período contienen 18 elementos cada uno, desde el potasio al criptón y del rubidio al xenón. El sexto período es largo y tiene 32 miembros. Para ajustar este período a la tabla que tiene una anchura máxima de 18 miembros, sacamos 15 miembros de este período y los colocamos en la parte inferior de la tabla. Esta serie de 15 elementos está a continuación de lantano ($Z = 57$) y estos elementos se llaman **lantánidos**. El séptimo período es el último y está incompleto (algunos miembros todavía no se han descubierto) pero se sabe que será largo. También se saca una serie de 15 elementos del séptimo período y se colo-

ca en la parte inferior de la tabla. Como los elementos de esta serie siguen al actinio (Z = 89), se llaman **actínidos**.

El nombre de los grupos ha sido un tema de debate entre los químicos. El sistema de numeración 1-18 utilizado en utilizado en la Figura 2.15 es el que se ha adoptado más recientemente. Los nombres de los grupos que se utilizaron anteriormente consistían de una letra y un número, siguiendo el método adoptado por Mendeleev, el creador de la tabla. Como se ve en la Figura 2.15, los grupos A 1 y 2 están separados del resto de los grupos A (3 a 8), por los grupos B (1 a 8). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomendó el sistema de numeración sencillo 1-18 con objeto de evitar la confusión entre el sistema americano de números y letras y el utilizado en Europa donde algunas de las denominaciones A y B estaban cambiadas. Actualmente el sistema de la IUPAC es el recomendado oficialmente por la Sociedad Química Americana (ACS) y por las sociedades químicas en otras naciones. Como ambos sistemas de numeración se encuentran en uso, se muestran ambos en la Figura 2.15 y en la tabla periódica de la contraportada delantera. Sin embargo, excepto como un recuerdo ocasional del sistema anterior, en este texto utilizaremos el sistema de numeración de la IUPAC.

◀ La ordenación de Mendeleev en la tabla periódica original de los elementos estaba basada en las propiedades físicas y químicas de los elementos y sus compuestos. La ordenación de los elementos en la tabla periódica moderna se basa en las propiedades atómicas, número atómico y configuración electrónica.

Relaciones útiles que se obtienen de la tabla periódica

La tabla periódica ayuda a los químicos a describir y predecir las propiedades de los compuestos químicos y los productos de las reacciones químicas. La utilizaremos a lo largo de todo el texto como ayuda para la comprensión de los conceptos químicos. Una aplicación de la tabla que merece especial atención aquí es utilizarla para predecir las probables cargas de los iones monoatómicos sencillos.

Los **elementos de los grupos principales** son los de los grupos 1, 2 y 13-18. Cuando los átomos de los metales de los grupos principales 1 y 2 forman iones, pierden el mismo número de electrones que el número del grupo según la IUPAC. Así, los átomos de sodio (grupo 1) pierden un electrón y se convierten en Na^+, y los átomos de calcio (gru-

Ejemplo 2.7 Relaciones basadas en la tabla periódica

Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e indique

(a) el elemento que está en el grupo 14 y en el cuarto período.
(b) dos elementos con propiedades semejantes a las del molibdeno (Mo).
(c) el ion más probable del átomo de estroncio.

Planteamiento

Para **(a)** el concepto clave es que las filas (períodos), se numeran del 1 al 7, empezando desde la parte alta de la tabla periódica y los grupos se numeran del 1 al 18 empezando por el lado izquierdo. Para **(b)**, el concepto clave es que los elementos del mismo grupo tienen propiedades semejantes. Para **(c)**, el concepto clave es los átomos metálicos de los grupos principales 1 y 2 forman iones positivos con cargas +1 y +2, respectivamente.

Resolución

(a) Los elementos del cuarto período comprenden desde el K ($Z = 19$) al Kr ($Z = 36$). Los del grupo 14 son C, Si, Ge, Sn y Pb. El único elemento que es común a este período y grupo es el Ge ($Z = 32$)

(b) El molibdeno está en el grupo 6. Otros dos miembros de este grupo que deben ser parecidos son el cromo (Cr) y el wolframio (W).

(c) El estroncio (Sr) está en el grupo 2. Debería formar el ion Sr^{2+}.

Conclusión

En el Capítulo 8 examinaremos con mayor detalle las razones de la ordenación en la tabla periódica.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba el símbolo del ion más probable del átomo de Li, S, Ra, F, I y Al.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Clasifique cada uno de los siguientes elementos como elementos de un grupo principal o de transición. También espacifique si son metales, metaloides o no metales: Na, Re, S, I, Kr, Mg, U, Si, B, Al, As, H.

po 2) pierden dos electrones y se convierten en Ca^{2+}. El aluminio del grupo 13 pierde 3 electrones para formar Al^{3+} (aquí la carga es «el número del grupo menos 10»). Los otros metales del grupo 13 y grupos superiores forman más de un ion posible, un tema que se tratará en el Capítulo 9.

Cuando los átomos de los no metales forman iones ganan electrones. El número de electrones ganados es normalmente 18 menos el número del grupo de la IUPAC. Así, un átomo de O gana $18 - 16 = 2$ electrones y se convierte en O^{2-} y un átomo de Cl gana $18 - 17 = 1$ electrón y se convierte en Cl^{-}. La regla de «18 menos el número del grupo» sugiere que un átomo de Ne del grupo 18) no gana electrones: $18 - 18 = 0$. La tendencia muy limitada de los átomos de los gases nobles a formar iones es una de las características de esta familia de elementos.

Los elementos de los grupos 3-12 son los **elementos de transición**, y debido a que todos ellos son metales, también se llaman **metales de transición**. Igual que los metales de los grupos principales, los metales de transición forman iones positivos, pero el número de electrones perdidos no está relacionado con el número del grupo de una manera sencilla. Esto se debe principalmente a que los metales de transición pueden formar dos o más iones con diferente carga.

2.7 El concepto de mol y la constante de Avogadro

Desde la época de Dalton, los químicos han reconocido la importancia de los números relativos de los átomos, como cuando se establece que *dos* átomos de hidrógeno y *un* átomo de oxígeno se combinan para formar *una* molécula de agua. Sin embargo no podemos contar físicamente los átomos de una muestra macroscópica de agua. Debemos recurrir a otra medida que requiere una relación entre la cantidad medida, normalmente la masa y algún número de átomos conocido aunque no se pueda contar. Considere un ejemplo práctico de sustitución de la masa por un número determinado de artículos. Suponga que quiere colocar tablas nuevas en el suelo de una cabaña de montaña y ha calculado cuántos clavos necesita. Si tiene alguna idea de cuántos clavos hay en un kilogramo, entonces puede comprar los clavos por kilogramos.

► Debido a que el valor del número de Avogadro depende, en parte, de una medida, el valor ha cambiado ligeramente a lo largo de los años. Los valores recomendados por el comité de datos para la ciencia y la tecnología (CODATA) se muestran a continuación.

Año	Número de Avogadro
1986	$6{,}0221367 \times 10^{23}$
1998	$6{,}02214199 \times 10^{23}$
2002	$6{,}0221415 \times 10^{23}$
2006	$6{,}02214179 \times 10^{23}$

La magnitud SI que describe una cantidad de sustancia relacionándola con un número de partículas de esa sustancia se denomina *mol*. Un **mol** es una cantidad de sustancia que contiene el mismo número de entidades elementales que el número de átomos de carbono-12 que hay en una cantidad de 12 g *exactamente* de carbono-12. El «número de entidades elementales (átomos, moléculas, …)» en un mol es la **constante de Avogadro,** N_A.

$$N_A = 6{,}02214179 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \qquad \textbf{(2.4)}$$

La constante de Avogadro consiste en un número, $6{,}02214179 \times 10^{23}$ conocido como *número* de Avogadro, junto con su unidad, mol^{-1}. La unidad mol^{-1} significa que las entidades que se cuentan son las que se encuentran presentes en 1 mol.

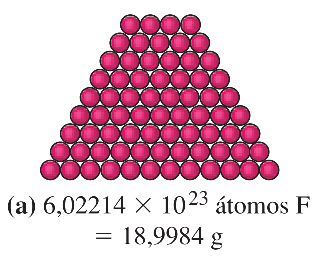
El valor del número de Avogadro se basa tanto en la definición como en una medida. Un mol de carbono-12 se *define* como 12 g. Si la masa de un átomo de carbono-12 se *mide* usando un espectrómetro de masas (*véase* la Figura 2.14), la masa sería aproximadamente de 1, 9926×10^{-23} g. La razón de estas dos masas proporciona una estimación del número de Avogadro. De hecho, actualmente las determinaciones del número de Avogadro hacen uso de otras medidas, no la medida de la masa de un átomo de carbono-12.

► Cuando se redondea el número de Avogadro o cualquier otro valor conocido con exactitud, mantenga una cifra sifnificativa más que las del número menos exacto para evitar errores de redondeo en el cálculo.

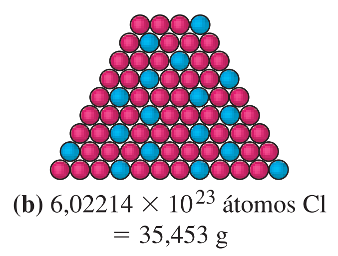
Con frecuencia redondearemos el valor de N_A a $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}, o incluso a $6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

Si una sustancia contiene átomos de un solo isótopo, podemos escribir

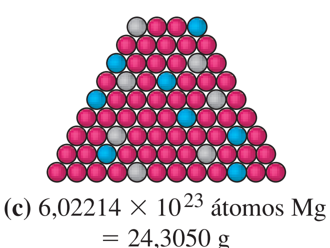
$$1\ \text{mol}\ ^{12}\text{C} = 6{,}02214 \times 10^{23}\ \text{átomos de}\ ^{12}\text{C} = 12{,}000\ \text{g}$$
$$1\ \text{mol}\ ^{16}\text{O} = 6{,}02214 \times 10^{23}\ \text{átomos de}\ ^{16}\text{O} = 15{,}9949\ \text{g (y así sucesivamente)}$$



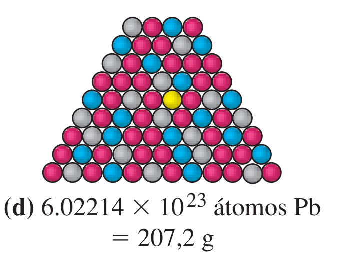
(a) $6,02214 \times 10^{23}$ átomos F $= 18,9984$ g



(b) $6,02214 \times 10^{23}$ átomos Cl $= 35,453$ g



(c) $6,02214 \times 10^{23}$ átomos Mg $= 24,3050$ g



(d) 6.02214×10^{23} átomos Pb $= 207,2$ g

▲ FIGURA 2.16
Distribución de los isótopos de cuatro elementos
(a) Sólamente hay un tipo de átomos de flúor, ^{19}F (en rojo). (b) En el cloro, el 75,77 por ciento de los átomos son de ^{35}Cl (en rojo) y los restantes son de ^{37}Cl (en azul). (c) El magnesio tiene un isótopo mayoritario, ^{24}Mg (en rojo), y dos minoritarios, ^{25}Mg (en gris) y ^{26}Mg (en azul). (d) El plomo tiene cuatro isótopos naturales: ^{204}Pb, (en amarillo) 1,4%, ^{206}Pb, (en azul) 24,1%, ^{207}Pb, (en gris) 22,1% y ^{208}Pb, (en rojo) 52,4%.

La mayor parte de los elementos contienen mezclas de dos o más isótopos de forma que no todos los átomos en una muestra de un elemento tienen la misma masa. Esto se debe a que los isótopos están presentes en las proporciones en que se encuentran en la naturaleza. Así, en un mol de carbono, la mayor parte de los átomos son de carbono-12 pero algunos son de carbono-13. En un mol de oxígeno, la mayor parte de los átomos son de oxígeno-16 pero algunos son de oxígeno-17 y otros de oxígeno-18. Como resultado,

$$1 \text{ mol de C} = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos de C} = 12{,}0107 \text{ g}$$
$$1 \text{ mol de O} = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos de O} = 15{,}9994 \text{ g y así sucesivamente}$$

La constante de Avogadro se eligió de forma que la masa de un mol de átomos de carbono-12, exactamente 12 g, tuviera el mismo valor *numérico* que la masa de un átomo de carbono-12, exactamente 12 u. Como resultado, para el resto de los elementos, el valor numérico de la masa en gramos de un mol de átomos y la masa atómica media ponderada en unidades de masa atómica son iguales. Por ejemplo, la masa atómica ponderada media del litio es 6,941 u y la masa de un mol de átomos de litio 6,941 g. Así, podemos establecer fácilmente la masa de un mol de átomos, denominada **masa molar, *M*,** a partir de una tabla de masas atómicas.* Por ejemplo, la masa molar del Li es 6,941 g de Li/mol de Li). En la Figura 2.16 se intenta representar la distribución de isótopos de un elemento y en la Figura 2.17 se muestra un mol de cuatro elementos comunes.

◀ La masa atómica media ponderada del carbono se calculó en la Sección 2.5.

RECUERDE
que la unidad de masa molar es g/mol.

◀ FIGURA 2.17
Un mol de un elemento
Los vidrios de reloj contienen un mol de átomos de cobre (izquierda) y un mol de átomos de azufre (derecha). El vaso de precipitados contiene un mol de átomos de mercurio como mercurio líquido, y el globo, del que solo hay una parte visible aquí, contiene un mol de átomos de helio en estado gaseoso.

* Con frecuencia los valores de masas atómicas (pesos atómicos) de las tablas se escriben sin unidades, especialmente si se indican como masas atómicas *relativas*. Esto, sencillamente, significa que los valores indicados se encuentran en la relación de *exactamente* 12 (en lugar de 12 u) para el carbono-12. Utilizaremos la unidad de masa atómica (u) cuando nos refiramos a masas atómicas (pesos atómicos). La mayor parte de los químicos lo hacen así.

2.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Al dividir la masa molar del oro por la constante de Avogadro se obtiene la masa de un átomo individual de oro natural. Por el contrario, ningún átomo natural de plata tiene la masa que se obtiene al dividir la masa molar de la plata por la constante de Avogadro. ¿Cómo puede ser esto?

Reflexión sobre el número de Avogadro

El número de Avogadro ($6{,}02214 \times 10^{23}$) es un número enormemente grande y prácticamente inconcebible en la vida cotidiana. Suponga que estuviéramos contando guisantes en lugar de átomos. Si un guisante típico tiene un volumen aproximado de 0,1 cm^3, la pila necesaria para formar un mol de guisantes cubriría los Estados Unidos con una altura de aproximadamente 6 km (4 mi). O bien imagine que los granos de trigo pudieran contarse a la velocidad de 100 por minuto. Una persona sería capaz de contar aproximadamente cuatro mil millones de granos durante su vida. Aún más, si todas las personas actualmente en el mundo hubieran utilizado sus vidas en contar granos de trigo no podrían alcanzar el número de Avogadro. De hecho, si todas las personas que han vivido en la Tierra hubieran utilizado sus vidas contando granos de trigo, el total todavía estaría lejos de alcanzar el número de Avogadro. (Y el número de Avogadro de granos de trigo es mucho más del trigo que se ha producido en la historia humana). Ahora consideramos un dispositivo mucho más eficaz para contar, un ordenador personal moderno, que es capaz de contar a una velocidad próxima a mil millones de unidades por segundo. La tarea de contar el número de Avogadro le ocuparía ¡alrededor de 20 millones de años!

▶ Tendrá oportunidad de calcular N_A en diferentes momentos en el texto, empezando por el ejercicio 113 en el Capítulo 3.

El número de Avogadro obviamente, no es un número útil para contar objetos ordinarios. Por otro lado, cuando este número inconcebiblemente enorme se utiliza para contar objetos inconcebiblemente pequeños, tales como átomos y moléculas, el resultado es una cantidad de materia que está fácilmente dentro de nuestro alcance.

2.8 Utilización del concepto de mol en los cálculos

A lo largo del texto, el concepto de mol nos proporcionará factores de conversión para la resolución de problemas. En cada nueva situación, analizaremos cómo aplicar el concepto de mol. Por ahora, utilizaremos la relación entre número de átomos y el mol. Considere lo siguiente: 1 mol de S $= 6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de S $= 32{,}065$ g de S. Esto nos permite escribir los factores de conversión

$$\frac{1 \text{ mol S}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ S átomos}} \quad \text{y} \quad \frac{32{,}065 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}}$$

En los cálculos que necesitan la constante de *Avogadro*, los estudiantes se suelen preguntar cuándo multiplicar y cuando dividir por N_A. Una posibilidad es utilizar siempre la constante de forma que se produzca la cancelación adecuada de unidades. Otra posibilidad es pensar en función del resultado esperado. Al calcular el número de átomos, esperamos que la respuesta sea un número *muy grande*, y, ciertamente, *nunca* menor que 1. Por otro lado, el número de *moles* de átomos, generalmente es un número más pequeño. A menudo será menor que 1.

En los siguientes ejemplos, utilizamos las masas atómicas y la constante de Avogadro en los cálculos para determinar el número de átomos presentes en una muestra dada. Las masas atómicas y la constante de Avogadro se conocen con bastante precisión y los estudiantes con frecuencia se preguntan cuántas cifras significativas llevan las masas atómicas o la constante de Avogadro al realizar los cálculos.

▲ FIGURA 2.18
Medida de $7{,}64 \times 10^{22}$ átomos de S (0,127 mol de S). Ilustración del Ejemplo 2.8
La balanza se pone en cero, es decir, se tara, exactamente cuando se coloca el pesasustancias. La muestra de azufre pesa 4,07 g.

Para asegurar la máxima precisión posible, ponga al menos una cifra significativa más en las constantes físicas conocidas que en las cantidades medidas.

Por ejemplo, para calcular la masa de 0,600 mol de S, utilizaríamos la masa atómica del S con *al menos* cuatro cifras significativas. La respuesta 0,600 mol S × 32,07 g S/mol S = 19,2 g S es más precisa que 0,600 mol S × 32,1 g S/mol S = 19,3 g S.

EJEMPLO 2.8 Relación entre el número de átomos, la cantidad en moles y la masa en gramos

En la muestra de S de la Figura 2.18 que pesa 4,07 g, **(a)** ¿cuántos moles de azufre están presentes y (**b**) ¿cuál es el número total de átomos de azufre en la muestra?

Planteamiento

Para **(a)** el esquema de conversión es: g de S ⟶ mol de S. Para llevar a cabo esta conversión, se multiplica 4,07 g de S por el factor de conversión (1 mol S/32,07 g S). El factor de conversión es la masa molar invertida. Para **(b)** el esquema de conversión es: mol de S ⟶ átomos de S. Para llevar a cabo esta conversión, se multiplica la cantidad de moles del apartado **(a)** por el factor de conversión ($6{,}022 \times 10^{23}$ atomos S/1 mol S).

Resolución

(a) Para la conversión: g de S ⟶ mol de S, la utilización de 1/*M* como factor de conversión, proporciona la cancelación adecuada de unidades.

$$? \text{ mol S} = 4{,}07 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}} = 0{,}127 \text{ mol S}$$

(b) La conversión: mol de S ⟶ átomos de S se lleva a cabo utilizando la constante de Avogadro como factor de conversión.

$$? \text{ átomos S} = 0{,}127 \text{ mol S} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ atoms S}}{1 \text{ mol S}} = 7{,}64 \times 10^{22} \text{ átomos S}$$

Conclusión

Al incluir las unidades en los cálculos, se puede comprobar la cancelación adecuada de las unidades. Si el único objetivo es calcular el número de átomos de azufre en la muestra, los cálculos de los apartados **(a)** y **(b)** podrían combinarse en un único cálculo como se muestra a continuación.

$$? \text{ átomos S} = 4{,}07 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos S}}{1 \text{ mol S}} = 7{,}64 \times 10^{22} \text{ átomos S}$$

Si hubiéramos redondeado 4,07 g S × (1 mol S/32,07 g S) a 0,127 mol S y utilizado el resultado redondeado en el apartado **(b)**, hubiéramos obtenido una respuesta final de $7{,}65 \times 10^{22}$ átomos de S. Con un cálculo de una línea, no tenemos que escribir un resultado intermedio y evitamos errores de redondeo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la masa de $2{,}35 \times 10^{24}$ átomos de cobre?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos átomos de plomo-206 están presentes en una muestra de 22,6 g de plomo metal? [Sugerencia: Véase la Figura 2.16]

El ejemplo 2.9 es quizás el más representativo de la utilización del concepto de mol. Se trata de una parte de un problema mayor que requiere también otros factores de conversión. Un método es formular un esquema de conversión para obtener la información deseada a partir de la información disponible.

EJEMPLO 2.9 Combinación de varios factores en un cálculo: masa molar, la constante de Avogadro, porcentajes de abundancia

El potasio-40 es uno de los pocos isótopos radiactivos naturales de elementos de bajo número atómico. Su porcentaje de abundancia natural entre los isótopos de potasio es 0,012 por ciento. ¿Cuántos átomos de ^{40}K están presentes en 225 mL de leche entera que contiene 1,65 mg K/mL?

(continúa)

Planteamiento

Fundamentalmente se necesita realizar la conversión mL leche ⟶ atomos ^{40}K. No hay un único factor de conversión que nos permita realizar esta conversión en una etapa, de forma que tendremos que hacerlo en varias etapas o conversiones. Se sabe que la leche contiene 1,65 mg K/mL = $1{,}65 \times 10^{-3}$ g K/mL y esta información puede utilizarse para llevar a cabo la conversión: mL de leche ⟶ g de K. Podemos llevar a cabo las conversiones g K ⟶ mol K ⟶ atomos K utilizando factores de conversión basados en la masa molar del K y la constante de Avogadro. La conversión final: átomos de K ⟶ átomos de ^{40}K puede llevarse a cabo utilizando un factor de conversión basado en el porcentaje de abundancia natural del ^{40}K. Se muestra a continuación un esquema completo de conversión:

$$\text{mL leche} \rightarrow \text{mg K} \rightarrow \text{g K} \rightarrow \text{mol K} \rightarrow \text{átomos K} \rightarrow \text{átomos } ^{40}\text{K}$$

Resolución

Las conversiones pueden realizarse en etapas o pueden combinarse en una línea de cálculo única. Vamos a realizar el cálculo en etapas. Primero, convertimos los mL de leche a g de K.

$$?\ \text{g K} = 225\ \text{mL leche} \times \frac{1{,}65\ \text{mg K}}{1\ \text{mL leche}} \times \frac{1\ \text{g K}}{1000\ \text{mg K}} = 0{,}371\ \text{g K}$$

A continuación, convertimos g de K a mol de K,

$$?\ \text{mol K} = 0{,}371\ \text{g K} \times \frac{1\ \text{mol K}}{39{,}10\ \text{g K}} = 9{,}49 \times 10^{-3}\ \text{mol K}$$

Y después convertimos mol de K a átomos de K.

$$?\ \text{átomos K} = 9{,}49 \times 10^{-3}\ \text{mol K} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos K}}{1\ \text{mol K}} = 5{,}71 \times 10^{21}\ \text{átomos K}$$

Finalmente, convertimos átomos de K a átomos de ^{40}K.

$$?\ \text{átomos } ^{40}\text{K} = 5{,}71 \times 10^{21}\ \text{átomos K} \times \frac{0{,}012\ \text{átomos } ^{40}\text{K}}{100\ \text{átomos K}} = 6{,}9 \times 10^{17}\ \text{átomos } ^{40}\text{K}$$

Conclusión

La respuesta final se redondea a dos cifras significativas porque la cantidad conocida con menos precisión en el cálculo es el porcentaje de abundancia natural, con dos cifras significativas. Es posible combinar las etapas anteriores en una única línea de cálculo.

$$?\ \text{átomos } ^{40}\text{K} = 225\ \text{mL leche} \times \frac{1{,}65\ \text{mg K}}{1\ \text{mL leche}} \times \frac{1\ \text{g K}}{1000\ \text{mg K}} \times \frac{1\ \text{mol K}}{39{,}10\ \text{g K}}$$

$$\times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos K}}{1\ \text{mol K}} \times \frac{0{,}012\ \text{átomos } ^{40}\text{K}}{100\ \text{átomos K}}$$

$$= 6{,}9 \times 10^{17}\ \text{átomos } ^{40}\text{K}$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos átomos de Pb hay en un trozo pequeño de plomo con un volumen de 0,105 cm^3? La densidad del Pb = 11,34 g/cm^3.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El renio-187 es un isótopo radiactivo que puede utilizarse para determinar la edad de los meteoritos. Una muestra de 0,100 mg de Re contiene $2{,}02 \times 10^{17}$ átomos de ^{187}Re ¿Cuál es el porcentaje de abundancia del renio-187 en la muestra?

MasteringCHEMISTRY **www.masteringchemistry.com**

¿Cuál es el elemento más abundante? Esta simple pregunta parece que no tiene una respuesta sencilla. Para aprender más sobre las abundancias de los elementos en el universo y la corteza terrestre, vaya al Atención a… del Capítulo 2 titulado: Abundancias naturales de los elementos, en la página web de Mastering Chemistry.

Resumen

2.1 Los primeros descubrimientos químicos y la teoría atómica La química moderna comenzó con los descubrimientos del siglo dieciocho que condujeron a la formulación de dos leyes básicas de la combinación química, la **ley de conservación de la masa** y la **ley de la composición constante (proporciones definidas).** Estos descubrimientos condujeron a la teoría atómica de Dalton, que la materia se compone de partículas indestructibles llamadas átomos, que los átomos de un elemento son idénticos entre sí pero diferentes de los átomos de otros elementos y que los compuestos químicos son combinaciones de átomos de diferentes elementos. Basándose en esta teoría, Dalton propuso otra ley de la combinación química, **la ley de las proporciones múltiples**.

2.2 Los electrones y otros descubrimientos de la física atómica Los primeros indicios sobre la estructura de los átomos surjieron del descubrimiento y caracterización de los **rayos catódicos (electrones)**. Los experimentos clave son los que establecieron la razón masa/carga (*véase* Figura 2.7) y después la carga del electrón (*véase* Figura 2.8). En el curso de la investigación de los rayos catódicos se hicieron dos importantes descubrimientos accidentales que fueron los rayos X y la **radiactividad**. Los principales tipos de radiación emitida por las sustancias radiactivas son **partículas α, partículas β** y **rayos gamma (γ)** (*véase* Figura 2.10).

2.3 El átomo nuclear Los estudios sobre dispersión de partículas α por láminas delgadas de metales (*véase* Figura 2.11) condujeron al concepto de átomo nuclear. Un núcleo diminuto cargado positivamente pero con una gran masa, rodeado por electrones más ligeros, cargados negativamente (*véase* Figura 2.12). El descubrimiento de los **protones** y **neutrones** permitió realizar una descripción más completa del núcleo. Un átomo individual está caracterizado por su **número atómico (número de protones) Z** y el **número de masa, A**. La diferencia A-Z, es el **número de neutrones**. Las masas de los átomos individuales y de sus componentes se expresan en **unidades de masa atómica (u).**

2.4 Los elementos químicos Todos los elementos con Z = 1 hasta Z = 112 están caracterizados y todos excepto el 112, tienen un nombre y **símbolo químico**. El conocimiento sobre los elementos con Z posterior a 112 es más incierto. **Núclido** es el término utilizado para describir un átomo con un determinado número atómico y un determinado número de masa. Los átomos del mismo elemento que difieren en el número de masa se llaman **isótopos**. El **porcentaje de abundancia natural** de un isótopo y la masa precisa de sus átomos se puede establecer mediante un **espectrómetro de masas** (*véase* Figura 2.14). Se utiliza un simbolismo especial (expresión 2.2) para representar la composición de un átomo o un ion derivado del átomo.

2.5 Masa atómica La **masa atómica (peso)** de un elemento es una media ponderada basada en un valor asignado de exactamente 12 u para el isótopo de carbono-12. Esta media ponderada se calcula a partir de masas atómicas determinadas experimentalmente y porcentajes de abundancia de los isótopos naturales del elemento mediante la expresión (2.3).

2.6 Introducción a la tabla periódica La **tabla periódica** (*véase* Figura 2.15) es una ordenación de los elementos en filas horizontales denominadas **períodos** y columnas verticales denominadas **grupos** o **familias**. Cada grupo está formado por elementos con propiedades físicas y químicas semejantes. Los elementos también pueden dividirse en categorías más amplias. Una clasificación es en **metales, no metales, metaloides** y **gases nobles**. Otra es en **elementos de grupos principales**, y **elementos de transición** (**metales de transición**). Incluidos en los elementos de transición se encuentran dos subcategorías, **lantánidos** y **actínidos**. La tabla tiene muchas aplicaciones, como veremos a lo largo del texto. En este capítulo se pone énfasis en la tabla periódica como ayuda para escribir los símbolos de iones sencillos.

2.7 El concepto de mol y la constante de Avogadro La **constante de Avogadro, N_A** = 6,02214 × 10^{23} mol^{-1}, representa el número de átomos de carbono-12 que hay *exactamente* en 12 g de carbono-12. En general, es el número de entidades elementales, por ejemplo átomos o moléculas, presentes en una cantidad conocida que es un **mol** de sustancia. La masa de un mol de átomos de un elemento es su **masa molar, *M***.

2.8 Utilización del concepto de mol en los cálculos La masa molar y la constante de Avogadro se utilizan en una gran variedad de cálculos que implican la masa, cantidad en moles y número de átomos en una muestra de un elemento. En estos cálculos también pueden estar implicados otros factores de conversión. El concepto de mol se encuentra en muchos contextos a lo largo de todo el texto.

Ejemplo de recapitulación

Una bola de rodamiento de acero inoxidable posee un radio de 6,35 mm y una densidad de 7,75 g/cm^3. El hierro es el elemento principal en el acero y el carbono es un elemento clave minoritario. Dicha bola contiene 0,25 por ciento en masa de carbono. Dado que el porcentaje de abundancia natural de ^{13}C es 1,108 por ciento, ¿cuántos átomos de ^{13}C están presentes en la bola?

Planteamiento

El objetivo es determinar el número de átomos de carbono-13 que se encuentran en una bola de rodamiento con una composición determinada. El punto crítico en este problema es darse cuenta de que se puede relacionar el número de átomos con la masa utilizando la masa molar y la constante de Avogadro. La primera etapa consiste en utilizar el radio de la bola para determinar su volumen. La segunda etapa consiste en determinar la masa de carbono presente utilizando la densidad del acero junto con la composición porcentual. En la tercera etapa se utiliza la masa molar del carbono para convertir gramos de carbono a moles de carbono; después, la constante de Avogadro se utiliza para convertir moles de carbono en número de átomos de carbono. En la etapa final, se utiliza la abundancia natural de los átomos de carbono-13 para encontrar el número de átomos de carbono-13 en el número total de átomos de carbono en la bola de rodamiento.

Resolución

El volumen de la bola de rodamiento en centímetro cúbicos se encuentra aplicando la fórmula del volumen de una esfera, $V = 4/3\ \pi r^3$. Recuerde que hay que convertir el radio de milímetros a centímetros, de forma que se obtenga el volumen en centímetros cúbicos.

$$V = \frac{4\pi}{3}\left[6{,}35\ \text{mm} \times \frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}}\right]^3 = 1{,}07\ \text{cm}^3$$

El producto del volumen de la bola por la densidad del acero es igual a la masa. La masa de la bola multiplicada por el porcentaje de carbono en el acero da la masa de carbono existente.

$$?\ \text{g C} = 1{,}07\ \text{cm}^3 \times \frac{7{,}75\ \text{g acero}}{1\ \text{cm}^3\ \text{acero}} \times \frac{0{,}25\ \text{g C}}{100\ \text{g acero}} = 0{,}021\ \text{g C}$$

Primero se convierte la masa de carbono a moles de carbono mediante la inversa de la masa molar del carbono. Entonces se utiliza la constante de Avogadro para convertir moles de carbono a átomos de carbono.

$$?\ \text{átomos C} = 0{,}021\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}011\ \text{g C}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos C}}{1\ \text{mol C}} = 1{,}1 \times 10^{21}\ \text{átomos C}$$

El número de átomos de ^{13}C se determina mediante el porcentaje de abundancia natural del carbono-13.

$$?\ ^{13}\text{átomos C} = 1{,}1 \times 10^{21}\ \text{átomos C} \times \frac{1{,}108\ ^{13}\text{átomos C}}{100\ \text{átomos C}} = 1{,}2 \times 10^{19}\ ^{13}\text{átomos C}$$

Conclusión

El número de átomos de ^{13}C es menor que el número de átomos de carbono ya que viene dado por la abundancia natural del carbono-13 que es de 1,108 por ciento. Para evitar errores, cada cantidad debe ir acompañada de su unidad correspondiente de forma que las unidades se cancelen adecuadamente. En este problema se consideran dos puntos. El primero es que la relativamente pequeña bola de rodamiento contiene un gran número de átomos de carbono-13 incluso aunque la abundancia del carbono-13 es solo del 1,108 por ciento de todos los átomos de carbono. En segundo lugar, el tamaño de cualquier átomo debe ser muy pequeño.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule el número de átomos de ^{63}Cu en un cristal cúbico de cobre que mide 25 nm de lado. La densidad del cobre es 8,92 g/cm^3 y el porcentaje de abundancia natural del ^{63}Cu es 69,17 por ciento.

EJEMPLO PRÁCTICO B: USFDA, son las siglas del organismo para la Administración de drogas y alimentos de Estados Unidos, sugiere una dosis diaria de 18 mg de Fe para adultos y niños de más de cuatro años de edad. La etiqueta de un determinado tipo de cereal indica que una ración (55 g) de cereal seco contiene 45 por ciento de la dosis diaria recomendada de Fe. Dado que el porcentaje de abundancia natural del ^{58}Fe es 0,282 por ciento, ¿cuántas raciones de cereal seco deben tomarse para consumir exactamente un mol de ^{58}Fe? El peso atómico de ^{58}Fe es 57,9333 u. ¿Es posible para una persona consumir esta cantidad de cereal durante un vida, suponiendo que se tome una ración de cereal al día?

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Ley de conservación de la masa

1. Cuando un objeto de hierro se oxida, su masa aumenta. Cuando una cerilla arde, su masa disminuye. ¿Están estas observaciones en contra de la ley de conservación de la masa? Justifique la respuesta.
2. Cuando una cinta de metal magnesio se quema en el aire (*véase* la Figura 2.1), se obtiene un polvo blanco que pesa más que el metal original. Cuando una cinta de magnesio se quema en un matraz para reacciones de fotólisis, el matraz pesa lo mismo, antes y después de la reacción. Explique la diferencia entre estas observaciones.
3. Una muestra de 0,406 g de magnesio reacciona con oxígeno, produciendo 0,674 g de óxido de magnesio como único producto. ¿Cuál es la masa de oxígeno consumido en la reacción?
4. Una muestra de 1,446 g de potasio reacciona con 8,178 g de cloro para formar cloruro de potasio como único producto. Después de la reacción, quedan 6,867 g de cloro sin reaccionar. ¿Cuál es la masa de cloruro de potasio formado?
5. Cuando se calienta mucho una mezcla sólida de 10,500 g de hidróxido de calcio y 11,125 g de cloruro de amonio, se desprenden productos gaseosos y queda un residuo sólido de 14,336 g. Los gases se pasan a través de 62,316 g de agua y la masa de la disolución resultante es 69,605 g. Dentro de los límites del error experimental, explique si estos datos están de acuerdo con la ley de conservación de la masa.
6. Dentro de los límites del error experimental, justifique que se cumple la ley de conservación de la masa en el siguiente experimento: se disolvieron 10,00 g de carbonato de calcio (encontrado en la piedra caliza) en 100,0 mL de ácido clorhídrico ($d = 1{,}148$ g/mL). Los productos fueron 120,40 g de disolución (una mezcla de ácido clorhídrico y cloruro de calcio) y 2,22 L del gas dióxido de carbono ($d = 1{,}9769$ g/L).

Ley de la composición constante

7. En el Ejemplo 2.1 se estableció la siguiente razón de masas, 0,455 g de magnesio/0,755 g de óxido de magnesio.
(a) ¿Cuál es la razón de oxígeno a óxido de magnesio en masa?
(b) ¿Cuál es la razón en masa, de oxígeno a magnesio en el óxido de magnesio?
(c) ¿Cuál es el porcentaje en masa, del magnesio en el óxido de magnesio?

8. Se queman muestras de 3,62; 5,91 y 7,07 g de carbono puro en exceso de aire. Las masas de dióxido de carbono que se obtienen como único producto son 13,26; 21,66 y 25,91 g, respectivamente.
(a) Estos datos, ¿establecen que el dióxido de carbono tiene una composición fija?
(b) ¿Cuál es la composición del dióxido de carbono, expresada en % C y % O, en masa?

9. En un experimento, 2,18 g de sodio reaccionaron con 16,12 g de cloro. Todo el sodio desapareció y se obtuvieron 5,54 g de la sal cloruro de sodio. En un segundo experimento, 2,10 g de cloro reaccionaron con 10,00 g de sodio. Todo el cloro desapareció y se obtuvieron 3,46 g de cloruro de sodio. Demuestre que estos resultados están de acuerdo con la ley de la composición constante.

10. Cuando 3,06 g de hidrógeno reaccionaron con un exceso de oxígeno, se formaron 27,35 g de agua. En un segundo experimento, se descompuso una muestra de agua por electrólisis, produciéndose 1,45 g de hidrógeno y 11,51 g de oxígeno. ¿Son consistentes estos resultados con la ley de la composición constante? Demuéstrelo.

11. En un experimento, se quemaron 0,312 g de azufre y se obtuvieron 0,623 g de dióxido de azufre como único producto de reacción. En un segundo experimento, se obtuvieron 0,842 g de dióxido de azufre. ¿Qué masa de azufre se ha tenido que quemar en el segundo experimento?

12. En un experimento, la reacción entre 1,00 g de mercurio y un exceso de azufre produjo 1,16 g de un sulfuro de mercurio como único producto. En un segundo experimento, se obtuvo el mismo sulfuro de mercurio al reaccionar 1,50 g de mercurio y 1,00 g de azufre.
(a) ¿Qué masa de sulfuro de mercurio se obtuvo en el segundo experimento?
(b) ¿Qué masa y de qué elemento, mercurio o azufre, quedó *sin reaccionar* en el segundo experimento?

Ley de las proporciones múltiples

13. El azufre forma dos compuestos con el oxígeno. En el primer compuesto se combina 1,000 g de azufre con 0,998 g de oxígeno y en el segundo, 1,000 g de azufre se combina con 1,497 g de oxígeno. Demuestre que estos resultados son consistentes con la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

14. El fósforo forma dos compuestos con el cloro. En el primer compuesto, 1,000 g de fósforo se combina con 3,4333 g de cloro y en el segundo, 2,500 g de fósforo se combinan con 14,308 g de cloro. Demuestre que estos resultados son consistentes con la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

15. Los siguientes datos se obtuvieron para compuestos de nitrógeno e hidrógeno:

Compuesto	Masa de Nitrógeno, g	Masa de Hidróxido, g
A	0,500	0,108
B	1,000	0,0720
C	0,750	0,108

(a) Demuestre que estos datos son consistentes con la ley de las proporciones múltiples.
(b) Si la fórmula del compuesto B es N_2H_2, ¿cuáles son las fórmulas de los compuestos A y C?

16. Los siguientes datos se obtuvieron para compuestos de yodo y flúor

Compuesto	Masa de Nitrógeno, g	Masa de Hidróxido, g
A	1,000	0,1497
B	0,500	0,2246
C	0,750	0,5614
D	1,000	1,0480

(a) Demuestre que estos datos son consistentes con la ley de las proporciones múltiples.
(b) Si la fórmula del compuesto A es IF, ¿cuáles son as fórmulas de los compuestos B, C y D?

17. El cobre forma dos óxidos. Un óxido tiene 20 por ciento en masa de oxígeno. El segundo óxido tiene un porcentaje de oxígeno *menor* que el primero. ¿Cuál es el porcentaje probable de oxígeno en el segundo óxido?

18. Los dos óxidos del carbono descritos en la Sección 2.1 son CO y CO_2. Otro óxido de carbono contiene 1,106 g de oxígeno en una muestra de 2,350 g. ¿Cuál es la razón de átomos de carbono y oxígeno que se combinan en las moléculas de este tercer óxido? Justifique la respuesta.

Cargas fundamentales y razones masa-carga

19. Las siguientes observaciones se hicieron para una serie de 5 gotas de aceite en un experimento semejante al de Millikan (*véase* la Figura 2.8). La gota 1 tenía una carga de $1,28 \times 10^{-18}$ C; las gotas 2 y 3 tenían cada una, 1/2 de la carga de la gota 1; la gota 4 tenía 1/8 de la carga de la gota 1; la gota 5 tenía una carga cuatro veces la de la gota 1.¿Son estos datos consistentes con el valor de la carga electrónica dada en el texto? ¿Pudo Millikan haber obtenido la carga del electrón a partir de esta serie de datos? Explíquelo.

20. En un experimento semejante al descrito en el Ejercicio 19, la gota 1 tenía una carga de $6,41 \times 10^{-19}$ C; la gota 2 tenía 1/2 de la carga de la gota 1; la gota 3 tenía dos veces la car-

ga de la gota 1; la gota 4 tenía una carga de $1{,}44 \times 10^{-18}$ C; y la gota 5 tenía 1/3 de la carga de la gota 4. ¿Son estos datos consistentes con el valor de la carga electrónica dada en el texto? ¿Pudo Millikan haber obtenido la carga del electrón a partir de esta serie de datos? Explíquelo.

21. Utilice los datos de la Tabla 2.1 para comprobar las siguientes proposiciones.
(a) la masa de los electrones es aproximadamente 1/2000 veces la de los átomos de H;
(b) la razón masa-carga, *m/e*, para los iones positivos, es considerablemente mayor que para los electrones.

22. Calcule el valor aproximado de la razón, *m/e*, en gramos por culombio, para los iones $^{127}_{53}I^-$ y $^{32}_{16}S^{2-}$. ¿Por qué estos valores son solo aproximados?

Número atómico, número de masa e isótopos

23. Los siguientes isótopos radiactivos tienen aplicaciones en medicina. Escriba sus símbolos en forma de $^{A}_{Z}E$ **(a)** cobalto-60; **(b)** fósforo-32; **(c)** hierro-59; **(d)** radio-226.

24. Para el isótopo ^{202}Hg, exprese el porcentaje de las partículas fundamentales en su núcleo que son neutrones.

25. Complete la siguiente tabla. ¿Qué información mínima se necesita para caracterizar completamente un átomo o ion?
(*Sugerencia*: Observe que no pueden completarse todas las filas.)

Nombre	Símbolo	Número de Protones	Número de Electrones	Número de Neutrones	Número de Masa
Sodio	$^{23}_{11}Na$	11	11	12	23
Sodio	—	—	—	14	—
—	—	37	—	—	85
—	^{40}K	—	—	—	—
—	—	—	33	42	—
—	$^{20}Ne^{2+}$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	80
—	—	—	—	126	—

26. Clasifique las siguientes especies en orden creciente de **(a)** número de electrones; **(b)** número de neutrones; **(c)** masa:

$$^{112}_{50}Sn \quad ^{40}_{18}Ar \quad ^{122}_{52}Te \quad ^{59}_{29}Cu \quad ^{120}_{48}Cd \quad ^{58}_{27}Co \quad ^{39}_{19}K$$

27. Para el átomo de ^{108}Pd, cuya masa es 107,90389 u, calcule
(a) el número de protones, neutrones y electrones en el átomo;
(b) la razón entre la masa de éste átomo y la de un átomo de $^{12}_{6}C$.

28. Para el ion $^{228}Ra^{2+}$, cuya masa es 228,030 u, calcule
(a) el número de protones, neutrones y electrones en el ion;
(b) la razón entre la masa de éste ion y la de un átomo de ^{16}O (*véase* la Sección 2.4).

29. Un isótopo de plata tiene una masa que es 6,68374 veces la del oxígeno-16. ¿Cuál es la masa, en u, de este isótopo? (*véase* la Sección 2.4).

30. La razón de las masas de los dos isótopos naturales del indio es 1,0177:1. El más pesado de los dos isótopos tiene 7,1838 veces la masa del ^{16}O. ¿Cuáles son las masas, en u, de los dos isótopos? (*véase* la Sección 2.4).

31. Los siguientes datos de masas isotópicas proceden de un libro de datos de química. ¿Cuál es la razón de cada una de estas masas a la de $^{12}_{6}C$? **(a)** $^{35}_{17}Cl$, 34,96885 u; **(b)** $^{26}_{12}Mg$, 25,98259 u; **(c)** $^{222}_{86}Rn$, 222,0175 u.

32. Las siguientes razones de masas se obtuvieron con un espectrómetro de masas: $^{19}_{9}F/^{12}_{6}C = 1{,}5832$; $^{35}_{17}Cl/^{19}_{9}F = 1{,}8406$; $^{81}_{35}Br/^{35}_{17}Cl = 2{,}3140$. Calcule la masa de un átomo de $^{81}_{35}Br$ en uma.

33. ¿Cuál de las siguientes especies tiene:
(a) igual número de protones que electrones?
(b) protones, neutrones y electrones en la razón 9:11:8.
(c) un número de neutrones igual al número de protones mas la mitad del número de electrones?

$$^{24}Mg^{2+},\ ^{47}Cr,\ ^{60}Co^{3+},\ ^{35}Cl^-,\ ^{124}Sn^{2+},\ ^{226}Th,\ ^{90}Sr$$

34. Dadas las mismas especies que en el Ejercicio 33, ¿cuáles tienen
(a) igual número de neutrones y protones?
(b) protones que contribuyen más de un 50% a la masa?
(c) aproximadamente el 50% más neutrones que protones?

35. Un isótopo con número de masa 44 tiene cuatro neutrones más que protones. ¿Cuál es el elemento de este isótopo?

36. Identifique el isótopo *X* que tiene un número más de neutrones que protones y un número de masa igual a nueve veces la carga del ion X^{3+}.

37. El yodo tiene muchos isótopos radiactivos entre los que se encuentra el yodo-123, que se utiliza en la obtención de imágenes de la glándula tiroidea. Se administra a los pacientes en forma de cápsulas de yoduro de sodio que contienen iones $^{123}I^-$. Determine el número de neutrones, protones y electrones en un ion sencillo de $^{123}I^-$.

38. El yodo-131 es un isótopo radiactivo con importantes aplicaciones médicas. Se utilizan pequeñas dosis de yodo-131 para el tratamiento del hipertiroidismo, tiroides hiperactivo, y en dosis mayores se utiliza en el tratamiento del cáncer de tiroides. Se administra a los pacientes en forma de cápsulas de yoduro de sodio que contienen iones $^{131}I^-$. Determine el número de neutrones, protones y electrones en un ion sencillo de $^{131}I^-$.

39. El americio-241 es un isótopo radiactivo que se utiliza en detectores de humo y gas de alta precisión. ¿Cuántos neutrones, protones y electrones hay en un átomo de americio-241?

40. Algunos alimentos son más seguros exponiéndolos a rayos gamma procedentes de isótopos radiactivos como el Co-60. La energía de los rayos gamma mata las bacterias en los alimentos. ¿Cuántos neutrones, protones y electrones hay en un átomo de Co-60?

Unidades de masa atómica, masas atómicas

41. ¿Qué proposición es probablemente cierta en relación a las masas de átomos de cloro *individuales*: que *todos*, *alguno* o *ninguno* tienen una masa de 35,4527 u? Explíquelo.

42. La masa de un átomo de carbono-12 se toma exactamente como 12 u. ¿Es probable que haya algún otro átomo con un número de masa entero *exacto*, expresado en u? Explíquelo.

43. Hay tres isótopos naturales de magnesio. Sus masas y sus porcentajes de abundancia en la naturaleza son 23,985042 u, 78,99 por ciento; 24,985837 u, 10,00 por ciento; y 25,982593 u, 11,01 por ciento. Calcule la masa atómica media ponderada del magnesio.

44. El cromo tiene cuatro isótopos naturales. Sus masas y porcentajes de abundancia natural son 49,9461 u, 4,35 por ciento; 51,9405 u, 83,79 por ciento; 52,9407 u, 9,50 por ciento; y 53,9389 u, 2,36 por ciento. Calcule la masa atómica media ponderada del cromo.

45. Las abundancias de los dos isótopos naturales de la plata son: ^{107}Ag, 51,84 por ciento; ^{109}Ag, 48,16 por ciento. La masa de ^{107}Ag es 106,905092 u. ¿Cuál es la masa de ^{109}Ag?

46. El bromo tiene dos isótopos naturales. Uno de ellos, el bromo-79, tiene una masa de 78,918336 u y una abundancia natural de 50,69 por cierto. ¿Cuál debe ser la masa y porcentaje de abundancia natural del otro isótopo, bromo-81?

47. Los tres isótopos naturales del potasio son: ^{39}K, 38,963707 u; ^{40}K, 39,963999 u; y ^{41}K. Los porcentajes de abundancia natural del ^{39}K y ^{41}K son 93,2581 por ciento y 6,7302 por ciento, respectivamente. Calcule la masa isotópica del ^{41}K.

48. ¿Cuáles son los porcentajes de abundancia natural de los dos isótopos naturales del boro, ^{10}B y ^{11}B? Las masas de estos isótopos son 10,012937 u y 11,009305 u, respectivamente.

Espectrometría de masas

49. El espectro de masas del germanio presentó picos para los números de masa 70; 72; 73; 74 y 76, con alturas relativas de 20,5; 27,4; 7,8; 36,5 y 7,8 respectivamente.
(a) Haga un esquema de este espectro de masas, semejante al de la Figura 2.14.
(b) Estime la masa atómica media ponderada del germanio y explique por qué este resultado es correcto solo aproximadamente.

50. Los átomos de hidrógeno y cloro reaccionan para formar moléculas diatómicas en la razón 1:1, es decir HCl. Las abundancias naturales de los isótopos de cloro son 75,77 por ciento de ^{35}Cl y 24,23 por ciento de ^{37}Cl. Las abundancias naturales de ^{2}H y ^{3}H son 0,0015 por ciento y menos de 0,001 por ciento, respectivamente.
(a) ¿Cuántas moléculas de HCl diferentes son posibles y cuáles son sus números de masa, es decir, la suma de los números de masa de los átomos de H y Cl?
(b) ¿Cuál es la más abundante de las posibles moléculas de HCl? ¿Cuál es la segunda más abundante?

La tabla periódica

51. Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e identifique
(a) el elemento que está en el grupo 14 y el cuarto período.
(b) un elemento semejante y otro diferente al azufre.
(c) el metal alcalino del quinto período.
(d) el halógeno del sexto período.

52. Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e identifique
(a) el elemento que está en el grupo 11 y el sexto período.
(b) un elemento con número atómico mayor de 50 con propiedades semejantes al elemento de número atómico 18.
(c) el número del grupo de un elemento E que forma un ion E^{2-}.
(d) Un elemento M que forma el ion M^{3+}.

53. Suponiendo que el séptimo período de la tabla periódica tuviera 32 elementos, ¿cuál sería el número de masa de **(a)** el gas noble siguiente al radón, Rn; **(b)** el metal alcalino siguiente al francio, Fr?

54. Encuentre varios pares de elementos que no siguen el orden de masa atómica creciente y explique el orden inverso, si es necesario.

La constante de Avogadro y el mol

55. ¿Cuál es el número total de átomos en **(a)** 15,8 mol de Fe; **(b)** 0,000467 mol de Ag; $8{,}5 \times 10^{-11}$ mol de Na?

56. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes cantidades contiene mayor número de átomos: $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Ni, 25,0 g de nitrógeno, 52,0 g de Cr, 10,0 cm^3 de Fe ($d = 7{,}86$ g/cm^3). Justifique su razonamiento.

57. Determine
(a) el número de moles de Zn en una muestra de 415,0 g de cinc metálico.

(b) el número de átomos de Cr en 147,4 kg de cromo.
(c) la masa de una muestra de un billón de átomos ($1{,}0 \times 10^{12}$) de oro metálico.
(d) la masa de un átomo de flúor.

58. Determine
(a) el número de átomos de Kr en una muestra de 5,25 mg de criptón.
(b) la masa molar M y la identidad de un elemento si la masa de una muestra de $2{,}80 \times 10^{22}$ átomos del elemento es 2,09 g.
(c) la masa de una muestra de fósforo que contiene el mismo número de átomos que 44,75 g de magnesio.

59. ¿Cuántos átomos de Cu hay en una joya de plata de ley que pesa 33,24 g? (La plata de ley es una aleación de cobre-plata que contiene 92,5 por ciento en masa de Ag)

60. ¿Cuántos átomos hay en una muestra de 75,0 cm^3 de soldadura de fontanero, una aleación de plomo-estaño que contiene 67 por ciento en masa de Pb y tiene una densidad de 9,4 g/cm^3?

61. ¿Cuántos átomos de ^{204}Pb están presentes en un trozo de plomo de 215 mg? El porcentaje de abundancia natural del ^{204}Pb es 1,4 por ciento.

62. Una determinada aleación de plomo-cadmio tiene 8,0 por ciento en masa de cadmio. ¿Qué masa de esta aleación, en gramos, se debe pesar para obtener una muestra que contenga $6{,}50 \times 10^{23}$ átomos de Cd?

63. Los médicos especialistas generalmente creen que un nivel de 30 μg de Pb por decilitro de sangre supone un riesgo importante para la salud (1 dL = 0,1 L). Exprese este nivel **(a)** en unidades de mol de Pb/L de sangre; **(b)** en número de átomos de Pb por mililitro de sangre.

64. Durante un período de gran contaminación del aire se observó que la concentración de plomo en el aire era 3,01 μg de Pb/m^3.¿Cuántos átomos de Pb habría en una muestra de 0,500 L de este aire, volumen que representa la capacidad pulmonar aproximada de un adulto?

65. *Sin hacer cálculos detallados,* determine cuál de las siguientes muestras tiene mayor número de átomos:
(a) un cubo de hierro de 10,0 cm de arista (d = 7,86 g/cm^3);
(b) 1,00 kg de hidrógeno contenido en un globo de 10 000 L;
(c) un montón de azufre de 20,0 kg de peso;
(d) una muestra de 76 libras de mercurio líquido (d = 13,5 g/mL).

66. *Sin hacer cálculos detallados,* determine cuál de las siguientes muestras ocupa mayor volumen:
(a) 25,5 mol de sodio metálico (d = 0,971 g/cm^3);
(b) 0,725 L de bromo líquido (d = 3,12 g/mL);
(c) $1{,}25 \times 10^{25}$ átomos de cromo metálico (d = 9,4 g/cm^3);
(d) 2,15 kg de soldadura de fontanero (d = 9,4 g/cm^3), una aleación de plomo-estaño con una razón de átomos de 2:1 de plomo a estaño.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

67. Se prepara una disolución disolviendo 2,50 g de clorato de potasio (sustancia utilizada en fuegos artificiales y bengalas) en 100,0 mL de agua a 40 °C. Al enfriar la disolución a 20 °C, se observó que el volumen continuaba siendo 100,0 mL pero parte del clorato de potasio había cristalizado, depositándose como sólido. A 40 °C la densidad del agua es 0,9922 g/mL, y a 20 °C, la disolución de clorato de potasio tenía una densidad de 1,0085 g/mL.
(a) Estime la masa de clorato de potasio cristalizada con una precisión de dos cifras significativas.
(b) ¿Por qué no puede darse la respuesta de **(a)** con más precisión?

68. William Prout (1815) propuso que todos los átomos se componen de átomos de hidrógeno, sugiriendo que todos los elementos deberían tener masas atómicas enteras basadas en la masa atómica de 1 para el hidrógeno. Esta hipótesis pareció desacreditarse con el descubrimiento de masas atómicas, tales como 24,3 u para el magnesio y 35,5 u para el cloro. Explique, en función de los conocimientos modernos, por qué la hipótesis de Prout es en realidad bastante razonable.

69. El flúor tiene una única especie atómica, ^{19}F. Calcule la masa atómica del ^{19}F sumando las masas de sus protones, neutrones y electrones, y compárela con el valor de la tabla de la contracubierta delantera. Explique por qué la concordancia es muy mala.

70. Haga una estimación de la densidad de la materia en un protón, utilizando un diámetro aproximado de 1×10^{-13} cm para el núcleo esférico del átomo de hidrógeno-1, junto con los datos de la Tabla 2.1.

71. Utilice las proposiciones y definiciones fundamentales de los Capítulos 1 y 2 para deducir que $6{,}022 \times 10^{23}$ u = 1,000 g.

72. Identifique en cada caso el elemento en cuestión.
(a) El número de masa de un átomo es 234 y el átomo tiene 60,0 por ciento más neutrones que protones.
(b) Un ion con carga 2+, tiene 10,0 por ciento más protones que electrones.
(c) Un ion con un número de masa de 110 y una carga 2+, tiene 25,0 por ciento más neutrones que electrones.

73. Determine el único ion posible 2+ para el que se satisfacen las dos condiciones siguientes.
- La carga iónica neta es *una décima parte* de la carga nuclear.
- El número de neutrones excede en *cuatro* unidades al número de electrones.

74. Determine el único isótopo posible (E) que cumple las siguientes condiciones.
- El número de masa de E es 2,50 veces su número atómico.
- El número atómico de E es igual al número de masa de otro isótopo (Y). A su vez, el isótopo Y tiene un número de neutrones que es 1,33 veces el número atómico de Y e igual al número de neutrones de selenio-82.

75. Suponga que redefinimos la escala de masas atómicas asignando arbitrariamente a la *mezcla* natural de los isótopos de cloro una masa atómica de 35,00000 u.
(a) ¿Cuáles serían las masas atómicas del helio, sodio y yodo en esta nueva escala de masas atómicas?

(b) ¿Por qué estos tres elementos tienen masas atómicas casi enteras (número entero) basadas en el carbono-12 pero no en la escala basada en el cloro natural?

76. Los dos isótopos naturales del nitrógeno tienen masas de 14,0031 y 15,0001 u, respectivamente. Determine el porcentaje de átomos de ^{15}N en el nitrógeno natural.

77. Las masas de los isótopos naturales del mercurio son ^{196}Hg, 195,9658 u; ^{198}Hg, 197,9668 u; ^{199}Hg, 198,9683 u; ^{200}Hg, 199,9683 u; ^{201}Hg, 200,9703 u; ^{202}Hg, 201,9706 u y ^{204}Hg, 203,9735 u. Utilice estos datos, junto con los datos de la Figura 2.14, para calcular la masa atómica media ponderada del mercurio.

78. El germanio tiene tres isótopos naturales mayoritarios: ^{70}Ge (69,92425 u, 20,85 por ciento, ^{72}Ge (71,92208 u, 27,54 por ciento, ^{74}Ge (73,92118 u, 36,29 por ciento. También tiene dos isótopos minoritarios: ^{73}Ge (72,92346 u) y ^{76}Ge (75,92140 u). Calcule el porcentaje de abundancia natural de los dos isótopos minoritarios. Comente la precisión de estos cálculos.

79. A partir de las intensidades de las líneas del espectro de masas del gas criptón, se hicieron las siguientes observaciones:

- Algo más del 50 por ciento eran de criptón-84.
- El número de átomos de kriptón-82 y criptón-83 era prácticamente el mismo.
- El número de átomos de criptón-86 era 1,5 veces mayor que el número de átomos de criptón-82
- El número de átomos de criptón-80 era 19,6 por ciento del número de átomos de criptón-82
- El número de átomos de criptón-78 era 3,0 por ciento del número de átomos de criptón-82.

Las masas de los isótopos son:

^{78}Kr, 77,9204 u ^{80}Kr, 79,9164 u ^{82}Kr, 81,9135 u
^{83}Kr, 82,9141 u ^{84}Kr, 83,9115 u ^{86}Kr, 85,9106 u

La masa atómica media ponderada del Kr es 83,80. Utilice estos datos para calcular el porcentaje de abundancia natural de los isótopos del criptón.

80. Los dos isótopos naturales del cloro son ^{35}Cl (34,9689 u, 75,77 por ciento) y ^{37}Cl (36,9658 u, 24,23 por ciento). Los dos isótopos naturales del bromo son ^{79}Br (78,9183 u, 50,69 por ciento) y ^{81}Br (80,9163 u, 49,31 por ciento). El cloro y el bromo se combinan para formar monocloruro de bromo, BrCl. Haga un esquema del espectro de masas del BrCl representando el número relativo de moléculas frente a la masa molecular, de forma semejante a la Figura 2.14.

81. ¿Cuántos átomos hay en un alambre de cobre de calibre 20 de 1,00 m de longitud? Un alambre de calibre 20 tiene un diámetro de 0,03196 pulgadas y la densidad del cobre es 8,92g/cm^3.

82. El metal monel es una aleación de cobre-níquel resistente a la corrosión utilizada en la industria electrónica. Una determinada aleación con una densidad de 8,80 g/cm^3 que contiene 0,022 por ciento en masa de Si, se utiliza para fabricar una plancha rectangular de 15,0 cm de longitud, 12,5 cm de ancho, 3,00 mm de espesor, con un agujero de 2,50 cm de diámetro en el centro. ¿Cuántos átomos de silicio-30 se encuentran en esta plancha? La masa del átomo de silicio-30 es 29,97376 u y el porcentaje de abundancia natural del silicio-30 es 3,10 por ciento.

83. El deuterio, ^{2}H (2,0140 u) se utiliza a veces en estudios químicos para sustituir al isótopo principal, ^{1}H. El porcentaje de abundancia natural del deuterio es 0,015 por ciento. Si la sustitución se hace con un 100 por cien de eficiencia, ¿qué masa de hidrógeno gas, natural habría que procesar para obtener una muestra que contenga $2{,}50 \times 10^{21}$ átomos de ^{2}H?

84. Una aleación que funde aproximadamente a la temperatura de ebullición del agua tiene átomos de Bi, Pb y Sn en la proporción 10:6:5, respectivamente. ¿Qué masa de aleación contiene un total de un mol de átomos?

85. Cierta soldadura de plata, (utilizada en la industria electrónica para unir componentes eléctricos) debe tener una proporción *de átomos* 5,00 Ag/4,00 Cu/1,00 Zn. ¿Qué masas de los tres metales deben fundirse juntos para obtener 1,00 kg de la soldadura?

86. Se analiza una aleación de bajo punto de fusión Sn-Pb-Cd llamada *aleación eutéctica*. Se encuentra que la razón *molar* de estaño y plomo es 2,73:1,00, y la razón de *masa* de plomo y cadmio es 1,78:1,00. ¿Cuál es la composición centesimal en masa de esta aleación?

87. En un experimento se mezclan 125 cm^3 de cinc y 125 cm^3 de yodo y todo el yodo se convierte en 164 cm^3 yoduro de cinc. ¿Cuál es el volumen de cinc que queda sin reaccionar? Las densidades del cinc, yodo y yoduro de cinc son 7,13 g/cm^3, 4,93 g/cm^3 y 4,74 g/cm^3, respectivamente.

88. Los átomos son esféricos, de forma que cuando los átomos de plata se empaquetan para formar plata metálica, no pueden llenar todo el espacio disponible. En una muestra de plata metálica, aproximadamente el 26,0 por ciento de de la muestra es un espacio vacío. Dado que la densidad de la plata metálica es 10,5 g/cm^3, ¿cuál es el radio de un átomo de plata? Exprese la respuesta en picometros.

Problemas de seminario

89. Los datos obtenidos por Lavoisier en el experimento descrito en la página 35 son los siguientes:

Antes del calentamiento:

recipiente de vidrio + estaño + aire
= 13 onzas, 2 gros, 2,50 granos

Después del calentamiento:

recipiente de vidrio + residuos de estaño + aire sobrante
= 13 onzas, 2 gros, 5,62 granos

¿Hasta qué punto están de acuerdo los resultados de Lavoisier con la ley de conservación de la masa? 1 libra = 16 onzas; 1 onza = 8 gros; 1 gros = 72 granos. En unidades modernas, 1 libra = 30,59 g.

90. A continuación se muestran algunos datos del experimento de la gota de aceite de Millikan. Las cantidades medidas no eran cargas reales de las gotas de aceite pero eran proporcionales a estas cargas.

Muestre que estos datos son consistentes con la idea de una carga electrónica fundamental.

Observación	Cantidad medida	Observación	Cantidad medida
1	19,66	8	53,91
2	24,60	9	59,12
3	29,62	10	63,68
4	34,47	11	68,65
5	39,38	12	78,34
6	44,42	13	83,22
7	49,41		

91. Hasta 1961, los físicos utilizaban como estándar de masas atómicas, el isótopo ^{16}O, al que asignaron un valor de 16 exactamente. Al mismo tiempo, los químicos asignaron un valor de 16 exactamente a la mezcla natural de ^{16}O, ^{17}O, y ^{18}O. ¿Cabe esperar que las masas atómicas en un texto de hace 60 años, sean las mismas, más altas en general, o más bajas en general que en este texto? Explíquelo.

92. El químico alemán Fritz Haber propuso pagar las indemnizaciones impuestas a Alemania después de la primera guerra mundial, extrayendo oro del agua de mar. Dado que (1) la cantidad de las indemnizaciones era de 28,8 miles de millones de dólares, (2) el valor del oro en ese momento era aproximadamente de 21,25 dólares por onza (1 onza = 31,103 g), y (3) el oro se encuentra en el agua de mar en una proporción $4{,}67 \times 10^{17}$ átomos por tonelada de agua de mar (1 ton = 2000 lb), ¿cuántos kilómetros cúbicos de agua de mar tendrían que ser procesados para obtener la cantidad necesaria de oro? Suponga que la densidad del agua de mar es 1,03 g/cm^3. (El proyecto de Haber no resultó factible comercialmente, y las indemnizaciones nunca se acabaron de pagar.)

93. La espectrometría de masas es uno de los instrumentos más poderosos y versátiles en el análisis químico debido a su capacidad para discriminar átomos de diferente masa. Cuando se introduce en un espectrómetro de masas una muestra que contiene una mezcla de diferentes isótopos, la razón de los picos observados refleja la razón de los porcentajes de abundancia natural de los isótopos. Esta razón proporciona un estándar interno a partir del que se puede calcular la cantidad de un determinado isótopo presente en una muestra. Esto se lleva a cabo introduciendo una muestra con una cantidad conocida de un isótopo particular. La comparación de la nueva razón de isótopos con la primera razón, permite determinar la cantidad de isótopo presente en la muestra original.

Se analizó una muestra de roca para determinar su contenido en rubidio. Se extrajo el contenido de rubidio de un trozo de roca de 0,350 g de peso y a la muestra extraída se le añadió una cantidad adicional de 29,45 μg de ^{87}Rb. El espectro de masas de esta muestra de control mostró un pico de ^{87}Rb que era 1,12 veces más alto que el pico de ^{85}Rb. Suponiendo que los dos isótopos reaccionan de forma idéntica, ¿cuál es el contenido de Rb en la roca, expresado en partes por millón en masa? Las abundancias naturales y las masas isotópicas se muestran en la tabla.

Isótopo	% Abundancia Natural	Masa Atómica
^{87}Rb	27,83	86,909
^{85}Rb	72,17	84,912

Ejercicios de autoevaluación

94. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** $^{A}_{Z}E$; **(b)** partícula β; **(c)** isótopo; **(d)** ^{16}O; **(e)** masa molar.

95. Describa brevemente
(a) ley de conservación de la masa
(b) átomo nuclear de Rutherford
(c) masa atómica media ponderada
(d) un espectro de masas

96. Explique las diferencias importantes entre cada uno de los siguientes pares de términos:
(a) rayos catódicos y rayos *X*;
(b) protones y neutrones;
(c) carga nuclear y carga iónica;
(d) períodos y grupos de la tabla periódica;
(e) metal y no metal;
(f) constante de Avogadro y el mol.

97. Cuando reaccionan 10,0 g de cinc con 8,0 g de azufre, se consume todo el cinc y se forman 14,9 g de sulfuro de cinc. La masa de azufre sin reaccionar es
(a) 2,0 g;
(b) 3,1 g;
(c) 4,9 g;
(d) imposible de predecir solo con esta información

98. Un óxido de rubidio tiene 0,187 g de O por gramo de Rb. Una posible razón de masas O:Rb para un segundo óxido de rubidio es **(a)** 16:85,5; **(b)** 8:42,7; **(c)** 1:2,674 **(d)** cualquiera de estas.

99. Los rayos catódicos
(a) pueden estar cargados positiva o negativamente;
(b) son una forma de radiación electromagnética similar a la luz visible;
(c) tienen propiedades idénticas a las partículas β;
(d) sus masas dependen del cátodo que los emite.

100. La dispersión de partículas α por láminas metálicas delgadas permitió establecer que
(a) la masa de un átomo está concentrada en un núcleo cargado positivamente;
(b) los electrones son partículas fundamentales de la materia;
(c) todos los electrones llevan la misma carga;
(d) los átomos son eléctricamente neutros.

101. ¿Cuál de los siguientes pares de partículas tienen la misma carga y aproximadamente la misma masa?
(a) un electrón y un protón; **(b)** un protón y un neutrón; **(c)** un átomo de hidrógeno y un protón; **(d)** un neutrón y un átomo de hidrógeno; **(e)** un electrón y un ion H^-.

102. ¿Cuál es el símbolo correcto para la especie que contiene 18 neutrones, 17 protones y 16 electrones?

103. ¿Cuál de los siguientes elementos tiene propiedades semejantes a las del magnesio? **(a)** cesio; **(b)** sodio; **(c)** aluminio; **(d)** calcio; **(e)** manganeso.

104. ¿Cuál de los grupos principales de elementos contiene **(a)** no metales o metaloides?; **(b)** solo un metal o metaloide? **(c)** solo un no metal? **(d)** solo no metales?

105. Las dos especies que tienen el mismo número de electrones que el ^{32}S son **(a)** ^{32}Cl; **(b)** $^{34}S^{+}$; **(c)** $^{33}P^{+}$; **(d)** $^{28}Si^{2-}$; **(e)** $^{35}S^{2-}$; **(f)** $^{40}Ar^{2+}$; **(g)** $^{40}Ca^{2+}$.

106. Los siguientes números con cuatro cifras significativas son posibles valores de la masa de un átomo individual de titanio, excepto uno. La excepción es: **(a)** 45,95 u; **(b)** 46,95 u; **(c)** 47,87 u; **(d)** 47,95 u; **(e)** 48,95 u; **(f)** 49,94 u.

107. La masa del isótopo $^{84}_{36}Xe$ es 83,9115 u. Si se redefiniera la escala de masas atómicas de forma que $^{84}_{36}Xe = 84$ u *exactamente*, la masa del isótopo $^{12}_{6}C$ sería: **(a)** 11,9115 u; **(b)** 11,9874 u; **(c)** 12 u exactamente; **(d)** 12,0127 u; **(e)** 12,0885 u.

108. Una muestra de hierro (Fe) de 5,585 kg contiene
(a) 10,0 mol de Fe;
(b) el doble de los átomos que hay en 600,6 g de C;
(c) 10 veces más átomos que en 52,00 g de Cr;
(d) $6{,}022 \times 10^{24}$ átomos.

109. Hay tres compuestos comunes de hierro con oxígeno. Uno tiene la mayor proporción de hierro, con un átomo de Fe por cada átomo de O, y la fórmula FeO. Un segundo compuesto contiene 2,327 g de Fe por 1,000 g de O, y el tercero tiene 2,618 g de Fe por 1,000 g de O. ¿Cuáles son las fórmulas de estos otros dos compuestos hierro-oxígeno?

110. Los cuatro isótopos naturales del estroncio tienen las masas atómicas 83,9134 u; 85,9093 u; 86,9089 u y 87,9056 u. El porcentaje de abundancia natural del isótopo más ligero es 0,56 por ciento y el del más pesado 82,58 por ciento. Estime los porcentajes de abundancia natural de los otros dos. ¿Por qué este resultado solo es aproximado?

111. El oro está presente en el agua de mar en una concentración de 0,15 mg/ton. Suponga que la densidad del agua de mar es 1,03 g/mL y determine cuántos átomos de Au se podrían extraer a partir de 0,250 L de agua de mar (1 ton = $2{,}000 \times 10^{3}$ Ib; 1 kg = 2,205 Ib).

112. En el Apéndice E se describe una ayuda muy útil para el estudio como son los mapas conceptuales. Utilice este método y construya un mapa conceptual que ilustre los diferentes conceptos de las Secciones 2.7 y 2.8.

3

Compuestos químicos

CONTENIDO

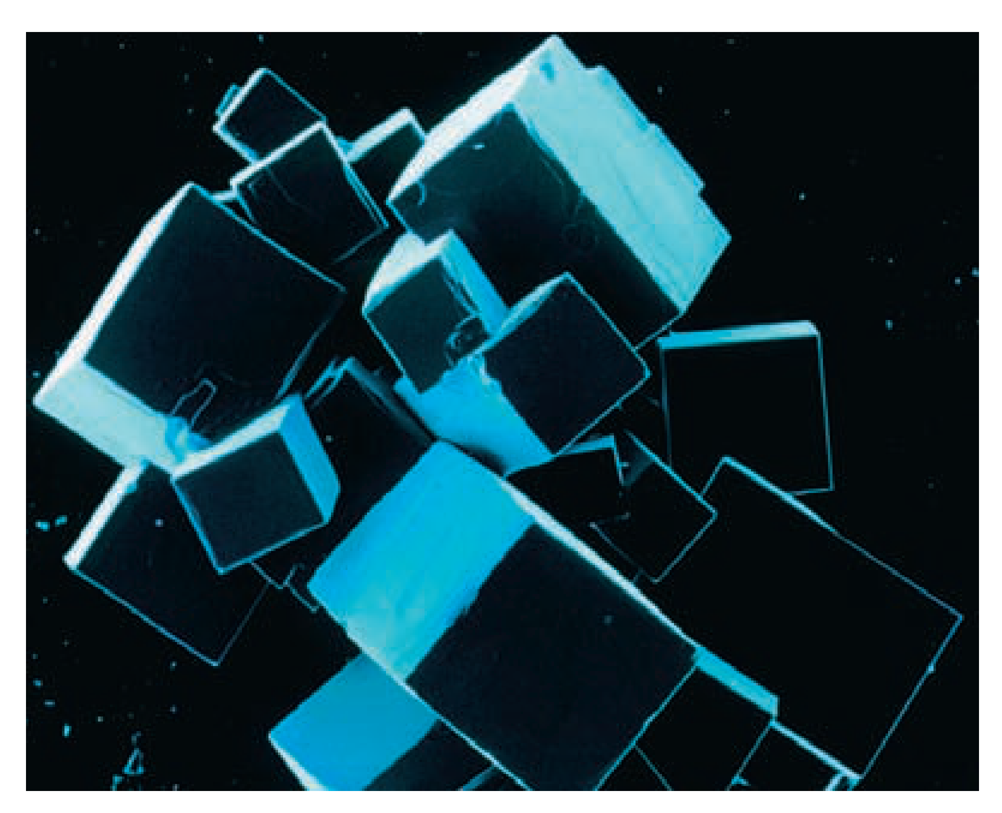


Imagen de cristales de cloruro de sodio mediante un microscopio electrónico de barrido. Los compuestos químicos, sus fórmulas y sus nombres son los temas discutidos en este capítulo.

El agua, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono son todas ellas sustancias conocidas y además, compuestos químicos sencillos. Un poco menos conocidas son la sacarosa (azúcar de caña), el ácido acetilsalicílico (aspirina), y el ácido ascórbico (vitamina C), que también son compuestos químicos. De hecho, el objeto de la química se centra principalmente en los compuestos químicos y en este capítulo se estudian los conceptos básicos relacionados con ellos.

La característica común de todos los compuestos es que están formados por dos o más elementos. Se pueden dividir en un número reducido de amplias categorías aplicando las ideas de la tabla periódica de los elementos. Los compuestos se representan mediante fórmulas químicas que se obtienen combinando los símbolos de los elementos constituyentes. En este capítulo aprenderá a deducir y escribir las fórmulas químicas y a utilizar la información incorporada en las fórmulas químicas. El capítulo termina con una revisión de las relaciones entre nombres y fórmulas, la nomenclatura química.

3.1 Tipos de compuestos químicos y sus fórmulas

En general, hay dos tipos de enlace químico que mantienen juntos los átomos en un compuesto. Los enlaces *covalentes* que implican una compartición de electrones entre los átomos, dan lugar a compuestos moleculares. Los enlaces *iónicos* que implican una transferencia de electrones de un átomo a otro, dan lugar a los compuestos iónicos. En esta sección se consideran solo las características fundamentales de los compuestos iónicos y moleculares que se necesitan para los primeros capítulos del texto. En los Capítulos 10 y 11 se hará una discusión más profunda del enlace químico.

◀ Cuando más adelante estudiemos el enlace químico, veremos que la diferencia entre enlace iónico y covalente no está totalmente clara como implican estas proposiciones, pero esto lo consideraremos en el Capítulo 10.

Compuestos moleculares

Un **compuesto molecular** está formado por unidades discretas denominadas **moléculas** que generalmente consisten en un número pequeño de átomos *no metálicos* que se mantienen unidos mediante un enlace covalente. Los compuestos moleculares se representan mediante **fórmulas químicas**, representaciones simbólicas, que, como mínimo indican

- los elementos presentes
- el número relativo de átomos de cada elemento

En la fórmula del agua se indican, los elementos por sus símbolos. Los *subíndices* indican los números relativos de átomos. Cuando no hay subíndice escrito se sobreentiende que es el número 1.

Los dos elementos presentes

H_2O

La falta de subíndice significa un átomo de O por molécula

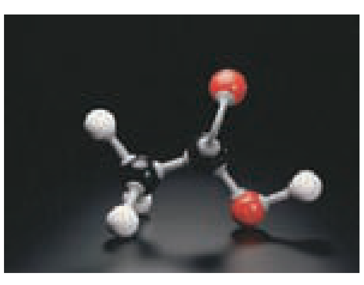
Dos átomos de H por molécula

Otro ejemplo de fórmula química es el CCl_4 que representa al compuesto tetracloruro de carbono. Las fórmulas H_2O y CCl_4 representan entidades distintas, las *moléculas*. Así, podemos referirnos al agua y al tetracloruro de carbono como compuestos moleculares.

Una **fórmula empírica** es la fórmula más sencilla para un compuesto; muestra los tipos de átomos diferentes y sus números relativos. En una fórmula empírica los subíndices se reducen a la razón de números enteros más sencilla. Por ejemplo, P_2O_5 es la fórmula empírica para un compuesto cuyas moléculas tienen la fórmula P_4O_{10}. Generalmente las fórmulas empíricas no nos dan mucha información sobre un compuesto. El ácido acético ($C_2H_4O_2$), formaldehído (CH_2O, utilizado para fabricar algunos plásticos y resinas) y glucosa ($C_6H_{12}O_6$, el azúcar de la sangre), todos tienen de fórmula empírica CH_2O.

Una **fórmula molecular** se basa en una molécula real de un compuesto. En algunos casos, la fórmula empírica y molecular son idénticas, como CH_2O para el formaldehído. En otros casos la fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula empírica. Por ejemplo, una molécula de ácido acético está formada por ocho átomos, dos átomos de C, cuatro átomos de H y dos átomos de O, de forma que la fórmula molecular del ácido acético es $C_2H_4O_2$. Esto es dos veces el número de átomos en la fórmula unidad (CH_2O). Las fórmulas empíricas y moleculares nos dan la razón de combinación de los átomos en el compuesto pero no dicen nada sobre cómo están unidos los átomos entre sí. Sin embargo, hay otros tipos de fórmulas que proporcionan esta información. La Figura 3.1 muestra algunas representaciones del ácido acético, el ácido que da el sabor ácido al vinagre.

Una **fórmula estructural** muestra el orden en que se unen los átomos en una molécula y los tipos de enlace. Así, la fórmula estructural del ácido acético indica que tres de los cuatro átomos de H se enlazan a uno de los átomos de C y el átomo de H restante se enlaza a un átomo de O. Los dos átomos de O se enlazan a uno de los átomos de C y los dos átomos de C se enlazan entre sí. En la fórmula estructural, los enlaces covalentes se



Modelo molecular («bolas y barras»)

Fórmula empírica CH_2O

Fórmula molecular: $C_2H_4O_2$

Fórmula estructural: H—C(H)(H)—C(=O)—O—H

Modelo molecular («compacto»)

▲ FIGURA 3.1
Varias representaciones del compuesto ácido acético
En el modelo molecular, las esferas negras son de carbono; las rojas, de oxígeno y las blancas, de hidrógeno. Para indicar que un átomo de H de la molécula es básicamente diferente de los otros tres, la fórmula del ácido acético se suele escribir como $HC_2H_3O_2$ (*véase* la Sección 5.3). Para indicar que este átomo de H está unido a un átomo de O, se utilizan también las fórmulas CH_3COOH y CH_3CO_2H. Para algunos compuestos químicos se pueden encontrar versiones diferentes de las fórmulas químicas en la bibliografía.

representan por líneas o trazos (—). Uno de los enlaces se representa por un doble trazo (═) y se llama enlace covalente *doble*. Más adelante, en el texto, veremos algunas diferencias entre los enlaces simples y dobles. Por ahora, solo pensamos en el enlace doble como un enlace más fuerte o apretado que el enlace simple.

Una **fórmula estructural condensada,** se escribe en una única línea y es una alternativa más sencilla para mostrar cómo están conectados los átomos en la molécula. Así, la molécula de ácido acético se representa como CH_3COOH o bien como CH_3CO_2H. Con este tipo de fórmula, se indican las diferentes formas de unirse los átomos de H.

Las fórmulas estructurales condensadas también pueden utilizarse para mostrar cómo se une un grupo de átomos a otro átomo. Considere el metilpropano, C_4H_{10}, que tiene la fórmula estructural de la Figura 3.2(b). La fórmula estructural muestra que hay un grupo de átomos $—CH_3$ unido al átomo de carbono central. Esto se muestra en la fórmula estructural condensada incluyendo el grupo CH_3 entre paréntesis a la derecha del átomo al que se une, así, $CH_3CH(CH_3)CH_3$. Como alternativa, podemos escribir la fórmula estructural condensada $CH(CH_3)_3$ ya que el átomo de C central está unido a cada uno de los otros tres átomos de C.

Los *compuestos orgánicos*, contienen carbono e hidrógeno como elementos principales, con oxígeno y/o nitrógeno como importantes constituyentes en muchos de ellos. Cada átomo de carbono forma *cuatro enlaces covalentes*. Los compuestos orgánicos pueden ser muy complejos y una forma de simplificar sus fórmulas estructurales es escribir las estructuras sin mostrar explícitamente los átomos C y H. Esto se hace utilizando una **fórmula con ángulos y líneas**, también conocida como *estructura lineal* en la que las líneas representan los enlaces químicos. Existe un átomo de carbono siempre que termina una línea o se encuentra con otra línea y se supone que están presentes el número de átomos de H necesarios para completar los cuatro enlaces del átomo de carbono. Se dibujan explícitamente los símbolos de otros átomos o grupos de átomos y las líneas de los enlaces uniéndolos a los átomos de C. La fórmula de la compleja molécula de la hormona masculina *testosterona* se puede ver en la Figura 3.2(c) en una fórmula de ángulos y líneas.

Finalmente, las moléculas tienen forma tridimensional pero las fórmulas empíricas o moleculares, no proporcionan ninguna información sobre la disposición espacial de los átomos. Las fórmulas estructurales a veces pueden mostrar esto, pero normalmente la única forma satisfactoria de representar las estructuras tridimensionales de las moléculas es construyendo modelos. En un modelo de *bolas y barras*, los átomos se representan por pequeñas esferas y los enlaces entre átomos por barras (*véase* la Figura 3.1). Estos modelos nos ayudan a visualizar las distancias entre los nucleos de los átomos, longitudes de enlace y la forma geométrica de las moléculas. Los modelos de bolas y barras son fáciles de dibujar y de interpretar, pero pueden ser algo engañosos. Los enlaces químicos son

(a) Butano

(b) Metilpropano

(c) Testosterona

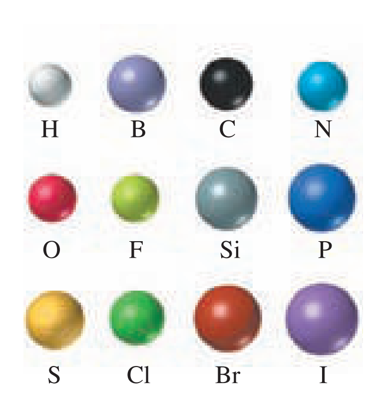
▲ FIGURA 3.2
Visualización de (a) butano, (b) metilpropano, (c) testosterona

fuerzas que mantienen en contacto directo a los átomos en una molécula. Los átomos no están separados como se representa en el modelo de bolas y barras.

Un *modelo compacto* muestra que los átomos en una molécula ocupan un espacio y que están en contacto real uno con otro. Existen programas de ordenador que generan modelos compactos como los que se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. Un modelo compacto es una representación más exacta del tamaño y la forma de una molécula porque se construye a escala, es decir, una molécula de un nanómetro, se amplía a la escala de un milímetro o centímetro.

La molécula de ácido acético está formada por tres tipos de átomos, C, H y O, y los modelos de la molécula lo reflejan. Cuando se utilizan los modelos de bolas y barras y los modelos compactos, se utilizan diferentes colores para distinguir los diferentes tipos de átomos (*véase* la Figura 3.3). Se puede observar que las esferas coloreadas tienen distintos tamaños, correspondientes a las diferencias en tamaño de los átomos de la tabla periódica.

A lo largo de este libro se utilizarán las diferentes descripciones de las moléculas que se han discutido anteriormente. De hecho, la visualización del tamaño y forma de las moléculas y la interpretación de las propiedades físicas y químicas en función del tamaño y forma molecular es uno de los aspectos más importantes de la química moderna.



▲ FIGURA 3.3
Esquema de color aplicado en los modelos moleculares
Los tamaños de los átomos de las esferas de color se relacionan con la localización de los elementos en la tabla periódica, como se discute en la Sección 9.3.

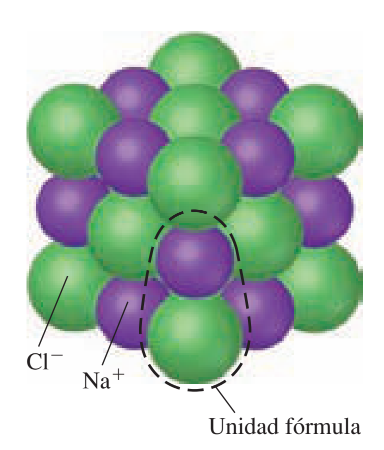
3.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Represente la molécula de ácido succínico $HOOCCH_2CH_2COOH$ mediante las fórmulas empírica, molecular, estructural, y de líneas y ángulos.

Compuestos iónicos

La combinación química de un metal y un no metal normalmente da lugar a un compuesto iónico. Un **compuesto iónico** está formado por iones positivos y negativos unidos por fuerzas electrostáticas de atracción (recuerde la atracción de objetos con carga opuesta representada en la Figura 2.4). Los átomos de los elementos metálicos tienden a perder uno o más electrones cuando se combinan con átomos no metálicos y los átomos no metálicos tienden a ganar uno o más electrones. Como resultado de esta transferencia de electrones, el átomo metálico se convierte en un ion positivo, o **catión** y el átomo no metálico se convierte en un ion negativo, o **anión**. Normalmente podemos deducir la magnitud de la carga de un catión o anión de un grupo principal a partir del grupo de la tabla periódica a la que pertenece el elemento (*véase* la Sección 2.6) y así la tabla periódica puede ayudarnos a escribir las fórmulas de los compuestos iónicos.

En la formación de cloruro de sodio, sal común, cada átomo de sodio pierde un electrón y se convierte en un ion sodio, Na^+, y cada átomo de cloro gana un electrón y se convierte en un ion cloruro, Cl^- Este hecho está de acuerdo con la relación entre la localización de los elementos en la tabla periódica y las cargas de sus iones sencillos (*véase* la Sección 2.6). Para que el cloruro de sodio sea eléctricamente neutro, se necesita un ion Na^+ por cada ion Cl^- $(+1 - 1 = 0)$. Así, la fórmula del cloruro de sodio es NaCl y su estructura se muestra en la Figura 3.4.



▲ FIGURA 3.4
Fragmento de un cristal iónico y una unidad fórmula de NaCl
El cloruro de sodio sólido está formado por muchos iones Na^+ y Cl^- dispuestos en una red llamada cristal. La combinación de un ion Na^+ y un ion Cl^- es la agrupación más pequeña de iones a partir de la que se puede deducir la fórmula NaCl. Es una unidad fórmula.

Se puede observar que cada ion Na^+ en el cloruro de sodio está rodeado por *seis* iones Cl^- y viceversa, y no podemos decir que uno de estos seis iones Cl^- pertenece exclusivamente a un ion Na^+ determinado. Además, la razón de iones Cl^- a Na^+ en el cloruro de sodio es 1:1, de forma que seleccionamos arbitrariamente una combinación de un ion Na^+ con un ion Cl^- como unidad fórmula. La **unidad fórmula** de un compuesto iónico es la agrupación de iones más pequeña eléctricamente neutra. La razón de átomos (iones) en la unidad fórmula es la misma que en la fórmula química. Como se encuentra incluida en una gran red de iones, denominada cristal, no existe una unidad fórmula de un compuesto iónico como una entidad discreta. Por tanto no es adecuado llamar molécula a una unidad fórmula del cloruro de sodio sólido.

La situación con el cloruro de magnesio es similar. En el cloruro de magnesio que se encuentra en la sal de mesa en concentración de trazas, los átomos de magnesio pierden dos electrones para formar iones magnesio, Mg^{2+} (el Mg está en el grupo 2). Para obtener una unidad fórmula eléctricamente neutra, necesitamos dos iones Cl^-, cada uno con una carga 1−, por cada ion Mg^{2+}. La fórmula del cloruro de magnesio es $MgCl_2$.

Los iones Na^+, Mg^{2+} y Cl^- son *monoatómicos,* lo que significa que cada uno consiste en un solo átomo ionizado. Por el contrario, un ion *poliatómico* está formado por dos o más átomos. En el ion nitrato, NO_3^-, los subíndices indican que *tres* átomos de O y *un* átomo de N se unen en un solo ion NO_3^- El nitrato de magnesio es un compuesto iónico formado por iones nitrato y magnesio. Una unidad fórmula de este compuesto eléctricamente neutra debe estar formada por *un* ion Mg^{2+} y *dos* iones NO_3^- La fórmula basada en esta unidad fórmula se indica incluyendo NO_3 entre paréntesis, seguido por el subíndice 2: $Mg(NO_3)_2$. Volveremos a estudiar los iones poliatómicos en la Sección 3.6.

3.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

Si un compuesto puede formarse entre diferentes átomos metálicos

En un metal, los electrones de los átomos interaccionan para formar enlaces *metálicos*. Los átomos enlazados son normalmente del mismo elemento, pero también pueden ser de diferentes elementos dando lugar a compuestos *intermetálicos*. El enlace metálico da a los compuestos metálicos e intermetálicos sus propiedades características de conductividad eléctrica y calorífica. Estos enlaces se describen en el Capítulo 11.

3.2 El concepto de mol y los compuestos químicos

Una vez que se conoce la fórmula química de un compuesto, podemos determinar su masa fórmula. La **masa fórmula** es la masa de una *unidad fórmula* en unidades de masa atómica. Es siempre apropiado utilizar el término masa fórmula pero para un compuesto molecular la unidad fórmula es una molécula real y podemos hablar de su masa molecular. La **masa molecular** es la masa de una *molécula* en unidades de masa atómica.

◀ Los términos *peso fórmula* y *peso molecular* se suelen utilizar en lugar de masa fórmula y masa molecular. Esto es similar a la situación descrita para masa y pesos atómicos en la nota a pie de página en la página 48.

Se pueden obtener las fórmulas y masas moleculares medias ponderadas simplemente sumando las masas atómicas medias ponderadas (las de la contracubierta delantera). Así, para el compuesto molecular, H_2O,

$$\begin{aligned}\text{masa molecular } H_2O &= 2(\text{masa atómica H}) + (\text{masa atómica O})\\ &= 2(1{,}00794\ \text{u}) + 15{,}9994\ \text{u}\\ &= 18{,}0153\ \text{u}\end{aligned}$$

◀ Los términos *masa fórmula* y *masa molecular* tienen esencialmente el mismo significado, aunque, cuando nos referimos a los compuestos iónicos, como NaCl y $MgCl_2$, la masa fórmula es el término adecuado.

Para el compuesto iónico cloruro de magnesio, $MgCl_2$,

$$\begin{aligned}\text{masa fórmula } MgCl_2 &= \text{masa atómica Mg} + 2(\text{masa atómica Cl})\\ &= 24{,}3050\ \text{u} + 2(35{,}453\ \text{u})\\ &= 95{,}211\ \text{u}\end{aligned}$$

y para el compuesto iónico nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$,

$$\begin{aligned}\text{masa fórmula } Mg(NO_3)_2 &= \text{masa atómica Mg} + 2[\text{masa atómica N} + 3(\text{masa atómica O})]\\ &= 24{,}3050\ \text{u} + 2[14{,}0067\ \text{u} + 3(15{,}9994\ \text{u})]\\ &= 148{,}3148\ \text{u}\end{aligned}$$

Mol de un compuesto

Recuerde que en el Capítulo 2 definimos un mol como una cantidad de sustancia que tiene el mismo número de entidades elementales como los átomos existentes en 12 g, exactamente, de carbono-12 puro. Esta definición evita cuidadosamente decir que las entidades que se cuentan son siempre átomos. Como resultado, podemos aplicar el concepto de mol a cualquier magnitud que podamos representar por un símbolo o fórmula, átomos, iones, unidades fórmula o moléculas. Concretamente, un *mol de un compuesto* es una cantidad de compuesto que contiene el número de Avogadro ($6{,}02214 \times 10^{23}$) de unidades fórmula o moléculas. La **masa molar** es la masa de un mol de compuesto, un mol de moléculas de un compuesto molecular y un mol de unidades fórmula de un compuesto iónico.

RECUERDE

que aunque la masa *molecular* y la masa *molar* parecen semejantes y están relacionadas, no son lo mismo. La masa molecular es la masa media ponderada de una molécula, expresada en unidades de masa atómica, u. La *masa molar* es la masa de un número de Avogadro de moléculas expresada en gramos por mol, g/mol. Los dos términos tienen el mismo valor numérico pero diferentes unidades.

La masa molecular media ponderada del H_2O es 18,0153 u comparada con una masa de, exactamente, 12 u para un átomo de carbono-12. Si comparamos muestras de moléculas de agua y átomos de carbono utilizando un número de Avogadro de cada uno de ellos, obtenemos una masa de 18,0153 g de H_2O comparada con 12 g exactamente para el carbono-12. La masa molar del H_2O es 18,0153 g H_2O/mol H_2O. Si conocemos la fórmula de un compuesto, podemos igualar los siguientes términos, como se indica a continuación para el H_2O, $MgCl_2$ y $Mg(NO_3)_2$:

$$\begin{aligned}1\ \text{mol}\ H_2O &= 18{,}0153\ \text{g}\ H_2O = 6{,}02214 \times 10^{23}\ H_2O\ \text{moléculas}\\ 1\ \text{mol}\ MgCl_2 &= 95{,}211\ \text{g}\ MgCl_2 = 6{,}02214 \times 10^{23}\ MgCl_2\ \text{unidades fórmula}\\ 1\ \text{mol}\ Mg(NO_3)_2 &= 148{,}3148\ \text{g}\ Mg(NO_3)_2 = 6{,}02214 \times 10^{23}\ Mg(NO_3)_2\ \text{unidades fórmula}\end{aligned}$$

Expresiones como éstas, proporcionan factores de conversión de diferentes tipos que pueden aplicarse en una gran variedad de situaciones para la resolución de problemas. La estrategia que mejor funcione para un problema particular dependerá en parte, de una mejor visualización de las conversiones necesarias. Así, como vimos en la Sección 2.7, la conexión más directa a una cantidad de moles es a través de una masa en gramos,

así, el punto central de un problema suele ser la conversión de una masa en gramos, a una cantidad en moles, o viceversa. A menudo esta conversión debe estar precedida o seguida por otras conversiones que implican volúmenes, densidades, porcentajes,...etc. Como vimos en el Capítulo 2, una herramienta útil en la resolución de problemas es establecer una secuencia de conversión. En la Tabla 3.1, se resumen los papeles que juegan la densidad masa molar y constante de número de Avogadro en un esquema de conversión.

TABLA 3.1 Densidad, masa molar y la constante de Avogadro como factores de conversión

Densidad, *d*	convierte el volumen en masa
Masa molar, *M*	covierte la masa en cantidad (mol)
Constante de Avogadro, N_A	convierte la cantidad en entidades elementales

EJEMPLO 3.1 Relación entre la masa molar, la constante de Avogadro y las unidades fórmula de un compuesto iónico

Una balanza analítica tiene una precisión de 0,1 mg. ¿Cuál es el número total de iones que hay en esta mínima cantidad detectable de $MgCl_2$?

Planteamiento

El punto central es la conversión de una cantidad medida, 0,1 mg $MgCl_2$ en una cantidad en moles. Después de hacer la conversión de masa, mg $\longrightarrow$ g, utilizamos la masa molar para convertir la masa a cantidad en moles. Después, con la constante de Avogadro como factor de conversión, podemos convertir los moles a número de unidades fórmula. El factor final que se necesita se basa en que hay *tres* iones (*un* ion Mg^{2+} y *dos* iones Cl^-) por unidad fórmula (uf) de $MgCl_2$. A menudo es útil representar una secuencia de conversión que empiece con la información suministrada y continúe a través de una serie de factores de conversión hasta la información deseada. En el Ejemplo 2.9 hicimos esto mediante un diagrama (*véase* la Figura 2.20). Para este problema, podemos empezar con miligramos de $MgCl_2$ y hacer las siguientes conversiones:

$$\text{mg} \longrightarrow \text{g} \longrightarrow \text{mol} \longrightarrow \text{uf} \longrightarrow \text{número de iones}$$

Resolución

Las conversiones necesarias se pueden llevar a cabo por etapas, como se hizo en el Ejemplo 2.9, o éstas pueden combinarse en un cálculo de una línea. Para evitar tener que escribir los resultados intermedios y evitar errores de redondeo, esta vez utilizaremos el cálculo en una sóla línea.

$$\begin{aligned} ?\ \text{iones} &= 0{,}1\ \text{mg MgCl}_2 \times \frac{1\ \text{g MgCl}_2}{1000\ \text{mg MgCl}_2} \times \frac{1\ \text{mol MgCl}_2}{95\ \text{g MgCl}_2} \\ &\quad \times \frac{6{,}0 \times 10^{23}\ \text{uf MgCl}_2}{1\ \text{mol MgCl}_2} \times \frac{3\ \text{iones}}{1\ \text{uf MgCl}_2} \\ &= 2 \times 10^{18}\ \text{iones} \end{aligned}$$

Conclusión

La masa de la muestra, 0,1 mg, se da con una cifra significativa, de forma que la respuesta final se redondea también a una cifra significativa. En el cálculo anterior, la masa molar del $MgCl_2$ y la constante de Avogadro se redondean a dos cifras significativas, es decir, con una cifra significativa más que en la cantidad medida.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El óxido de cinc, ZnO, se utiliza en preparaciones farmaceúticas como filtro solar. ¿Cuál es el número total de iones que hay en una muestra de 1,0 g de ZnO?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos iones nitrato, NO_3^-, y cuántos átomos de oxígeno están presentes en 1,00 μg de nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$?

EJEMPLO 3.2 Combinación de varios factores en un cálculo con la masa molar

El líquido volátil etilmercaptano, C_2H_6S, es una de las sustancias más malolientes conocidas. Se añade al gas natural para hacer detectables los escapes de gas. ¿Cuántas moléculas de C_2H_6S hay en una muestra de 1,0 μL? La densidad del etilmercaptano líquido es 0,84 g/mL.

Planteamiento

El punto clave es de nuevo la conversión de una magnitud medida en una cantidad en moles. Como la densidad se da en g/mL, será útil convertir el volumen medido en mililitros. Después, la densidad puede utilizarse como factor de conversión para obtener la masa en gramos, y después la masa molar puede utilizarse para convertir la masa a cantidad en moles. Finalmente, la constante de Avogadro puede utilizarse para convertir la cantidad en moles a número de moléculas. En resumen, la secuencia de conversión es $\mu L \rightarrow L \rightarrow g \rightarrow mol \rightarrow$ moléculas.

Resolución

Como siempre, las conversiones necesarias pueden combinarse en un cálculo en una línea. Sin embargo, es instructivo descomponer el cálculo en tres etapas: (1) una conversión de volumen a masa, (2) una conversión de masa a cantidad en moles y (3) una conversión de cantidad en moles a moléculas. Estas tres etapas destacan el papel que juegan la densidad, la masa molar y la constante de Avogadro en la secuencia de conversión. (*véase* la Tabla 3.1).

Conversión de volumen a masa.

$$? \text{ g } C_2H_6S = 1{,}0\ \mu L \times \frac{1 \times 10^{-6}\ L}{1\ \mu L} \times \frac{1000\ mL}{1\ L} \times \frac{0{,}84\ g\ C_2H_6S}{1\ mL} = 8{,}4 \times 10^{-4}\ g\ C_2H_6S$$

Conversión de masa a cantidad en moles.

$$? \text{ mol } C_2H_6S = 8{,}4 \times 10^{-4}\ g\ C_2H_6S \times \frac{1\ mol\ C_2H_6S}{62{,}1\ g\ C_2H_6S} = 1{,}4 \times 10^{-5}\ mol\ C_2H_6S$$

Conversión de moles a moléculas.

$$? \text{ moléculas } C_2H_6S = 1{,}4 \times 10^{-5}\ mol\ C_2H_6S \times \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}\ C_2H_6S}{1\ mol\ C_2H_6S} = 8{,}1 \times 10^{18}\ \text{moléculas}\ C_2H_6S$$

Conclusión

Recuerde almacenar los resultados intermedios en su calculadora, *sin* redondear. Redondee al final. La respuesta se redondea a dos cifras significativas porque el volumen y la densidad se dan con dos cifras significativas. Los errores de redondeo se evitan si las conversiones necesarias se combinan en un cálculo en una línea.

$$? \text{ moléculas } C_2H_6S = 1{,}0\ \mu L \times \frac{1 \times 10^{-6}\ L}{1\ \mu L} \times \frac{1000\ mL}{1\ L} \times \frac{0{,}84\ g\ C_2H_6S}{1\ mL} \times \frac{1\ mol\ C_2H_6S}{62{,}1\ g\ C_2H_6S} \times \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}\ C_2H_6S}{1\ mol\ C_2H_6S} = 8{,}1 \times 10^{18}\ \text{moléculas}\ C_2H_6S$$

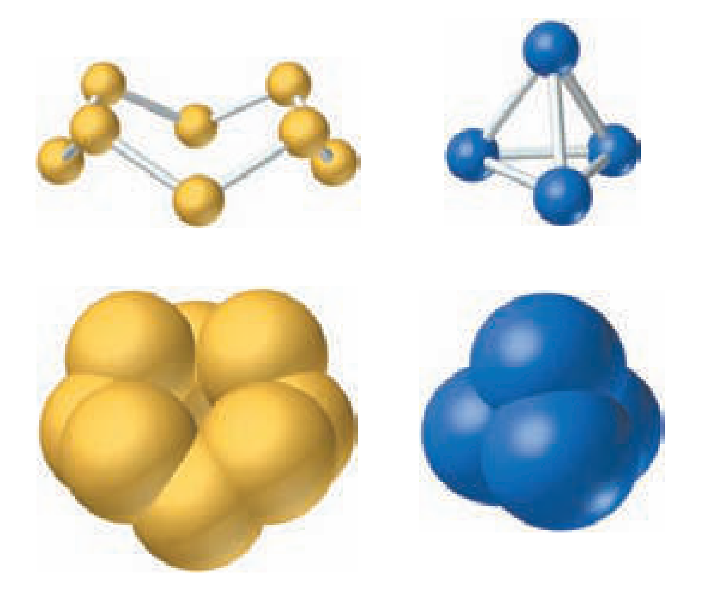
EJEMPLO PRÁCTICO A: El oro tiene una densidad de 19,32 g/cm^3. Un trozo cuadrado de pan de oro tiene 2,50 cm de lado y 0,100 mm de espesor. ¿Cuántos átomos de oro hay en esta muestra?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si se evapora la muestra de 1,0 μL de etilmercaptano líquido del Ejemplo 3.2 y se dispersa en un aula de química de 62 ft $\times$ 35 ft $\times$ 14 ft, ¿será detectable el olor del vapor en el aula? El límite de detección es 9×10^{-4} μmol/m^3.

Mol de un elemento. Una segunda definición

En el Capítulo 2 tomamos un mol de un elemento como $6{,}02214 \times 10^{23}$ *átomos* del elemento. Esta es la única definición posible para elementos como el hierro, magnesio, sodio y cobre, en los que un gran número de átomos esféricos se encuentran agrupados juntos como las canicas en un bote. Pero los átomos de algunos elementos se mantienen unidos formando moléculas. Las moléculas de las muestras de estos elementos están formadas por conjuntos de moléculas. En la Figura 3.5 se representan las moléculas de P_4 y S_8. Las fórmulas moleculares de los elementos con las que deberíamos familiarizarnos son

$$H_2 \quad O_2 \quad N_2 \quad F_2 \quad Cl_2 \quad Br_2 \quad I_2 \quad P_4 \quad S_8$$



▲ FIGURA 3.5
Formas moleculares del azufre y del fósforo elemental
En el azufre sólido hay ocho átomos de azufre por molécula de azufre. En el fósforo blanco sólido, hay cuatro átomos de fósforo por molécula.

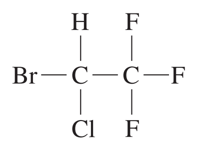
Para estos elementos hablamos de una masa *atómica* o una masa *molecular,* y la masa molar se puede expresar de dos maneras. Por ejemplo para el hidrógeno, la masa atómica es 1,00794 u y la masa molecular es 2,01588 u; la masa molar puede expresarse como 1,00794 g de H/mol de H o 2,01588 g de H_2/mol de H_2.

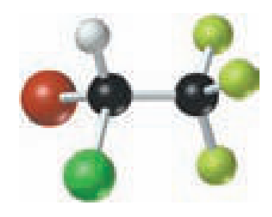
Otro fenómeno que aparece ocasionalmente es la existencia de un elemento en más de una forma molecular, fenómeno conocido como *alotropía*. Así, el oxígeno existe en dos formas alótrópicas, la forma diatómica predominante, O_2, y el alótropo mucho menos abundante, el *ozono,* O_3. La masa molar del oxígeno diatómico es 31,9988 g O_2/mol O_2, y la del ozono es 47,9982 g O_3/mol O_3

3.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos detallados, determine cuál de las siguientes cantidades tiene la mayor y la menor masa: (a) 0,50 mol de O_2; (b) $2{,}0 \times 10^{23}$ átomos de Cu; (c) $1{,}0 \times 10^{24}$ moléculas de H_2O; (d) 20,000 g de latón; (e) 1,0 mol de Ne.

3.3 Composición de los compuestos químicos





▲ Dos representaciones del halotano.

Una fórmula química contiene una considerable información cuantitativa sobre un compuesto y sus elementos constituyentes. Ya hemos visto cómo se determina la masa molar de un compuesto, y en esta sección consideramos otros cálculos basados en las fórmulas químicas.

El halotano es un líquido volátil, incoloro, que se ha utilizado como extintor de incendios y también como anestésico de inhalación. Su fórmula, empírica y molecular, es $C_2HBrClF_3$; su masa molecular es 197,382 u y su masa molar es 197,382 g/mol como se calcula a continuación.

$$
\begin{aligned}
M_{C_2HBrClF_3} &= 2M_C + M_H + M_{Br} + M_{Cl} + 3M_F \\
&= [(2 \times 12{,}0107) + 1{,}00794 + 79{,}904 + 35{,}453 + (3 \times 18{,}9984)]\ \text{g/mol} \\
&= 197{,}382\ \text{g mol}
\end{aligned}
$$

La fórmula molecular $C_2HBrClF_3$ nos dice que, *por cada mol* de halotano, hay dos moles de átomos de C, un mol de átomos de cada uno de los elementos H, Br y Cl, y tres moles de átomos de F. Estas relaciones pueden expresarse como factores de conversión para

responder a preguntas tales como: ¿cuántos átomos de C se encuentran en un mol de halotano? El factor necesario en este caso es 2 mol C/mol $C_2HBrClF_3$. Es decir,

$$? \text{ C átomos} = 1{,}000 \text{ mol } C_2HBrClF_3 \times \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ C átomos}}{1 \text{ mol C}}$$
$$= 1{,}204 \times 10^{24} \text{ C átomos}$$

En el Ejemplo 3.3 utilizamos otro factor de conversión diferente obtenido de la fórmula del halotano. Este factor se muestra en la secuencia en color azul que incluye otros factores conocidos para obtener la secuencia de conversión:

$$\text{mL} \longrightarrow \text{g} \longrightarrow \text{mol } C_2HBrClF_3 \longrightarrow \text{mol F}$$

EJEMPLO 3.3 Utilización de las relaciones derivadas de las fórmulas químicas

¿Cuántos moles de átomos de F hay en una muestra de 75,0 mL de halotano ($d = 1{,}871$ g/mL)?

Planteamiento

La secuencia de conversión para este problema se ha indicado antes. Primero, se convierte el volumen de la muestra a masa; para ello se necesita la densidad como factor de conversión. La siguiente conversión es de masa de halotano a cantidad en moles; para ello se necesita como factor de conversión, el inverso de la masa molar. Y por último, el factor de conversión basado en la fórmula del halotano.

Resolución

$$? \text{ mol F} = 75{,}0 \text{ mL } C_2HBrClF_3 \times \frac{1{,}871 \text{ g } C_2HBrClF_3}{1 \text{ mL } C_2HBrClF_3}$$
$$\times \frac{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3}{197{,}4 \text{ g } C_2HBrClF_3} \times \frac{3 \text{ mol F}}{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3}$$
$$= 2{,}13 \text{ mol F}$$

Conclusión

Si la pregunta hubiera sido el número de moles de C, el factor de conversión final en el cálculo sería 2 mol C/1 mol $C_2HBrClF_3$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos gramos de Br se encuentran en 25,00 mL de halotano ($d = 1{,}871$ g/mL?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos mililitros de halotano, contendrían $1{,}0 \times 10^{24}$ átomos de Br?

3.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En el hexaclorofeno, $C_{13}H_6Cl_6O_2$, un compuesto que se usa en jabones germicidas, ¿cuál es el elemento que contribuye con mayor número de átomos y cuál contribuye con mayor masa?

Cálculo de la composición centesimal a partir de la fórmula química

Cuando un químico cree que ha sintetizado un nuevo compuesto, generalmente envía la muestra a un laboratorio analítico, donde se determina su composición centesimal. Entonces, esta composición centesimal determinada experimentalmente, se compara con la composición centesimal calculada a partir de la fórmula del compuesto esperado. De esta manera, puede verse si el compuesto obtenido es realmente el esperado.

La Ecuación 3.1 indica cómo se calcula el porcentaje en masa de un elemento. En el Ejemplo 3.4, se aplica esta ecuación a través de las siguientes etapas.

1. **Determine la masa molar del compuesto.** Este es el denominador de la ecuación (3.1).
2. **Determine la contribución del elemento dado a la masa molar.** El producto del subíndice en la fórmula por la masa molar del elemento aparece en el *numerador* de la ecuación (3.1)
3. **Formule la razón de la masa del elemento dado a la masa del compuesto.** Esta es la razón del numerador de la etapa 2 al denominador de la etapa 1.
4. **Multiplique esta razón por 100% para obtener el porcentaje en masa del elemento.**

$$\%\text{ masa del elemento} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de}\\ \text{átomos del elemento}\\ \text{por unidad fórmula}\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{masa molar}\\ \text{del elemento}\end{pmatrix}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \qquad \textbf{(3.1)}$$

La composición en masa de un compuesto es el conjunto de los porcentajes en masa de los elementos individuales del compuesto.

EJEMPLO 3.4 Cálculo de la composición centesimal, en masa, de un compuesto

¿Cuál es la composición centesimal, en masa, del halotano, $C_2HBrClF_3$?

Planteamiento

Aplique el método descrito anteriormente en cuatro etapas. Primero, calcule la masa molar del $C_2HBrClF_3$. Después, formule las razones en masa y conviértalas en porcentajes en masa. Si utilizamos masas molares con dos cifras decimales, los porcentajes en masa también tendrán dos cifras decimales.

Resolución

La masa molar del $C_2HBrClF_3$ es 197,38 g/mol. Los porcentajes en masa son

$$\%\text{ C} = \frac{\left(2\text{ mol C} \times \dfrac{12{,}01\text{ g C}}{1\text{ mol C}}\right)}{197{,}38\text{ g } C_2HBrClF_3} \times 100\% = 12{,}17\%\text{ C}$$

$$\%\text{ H} = \frac{\left(1\text{ mol H} \times \dfrac{1{,}01\text{ g H}}{1\text{ mol H}}\right)}{197{,}38\text{ g } C_2HBrClF_3} \times 100\% = 0{,}51\%\text{ H}$$

$$\%\text{ Br} = \frac{\left(1\text{ mol Br} \times \dfrac{79{,}90\text{ g Br}}{1\text{ mol Br}}\right)}{197{,}38\ C_2HBrClF_3} \times 100\% = 40{,}48\%\text{ Br}$$

$$\%\text{ Cl} = \frac{\left(1\text{ mol Cl} \times \dfrac{35{,}45\text{ g Cl}}{1\text{ mol Cl}}\right)}{197{,}38\text{ g } C_2HBrClF_3} \times 100\% = 17{,}96\%\text{ Cl}$$

$$\%\text{ F} = \left(\frac{3\text{ mol F} \times \dfrac{19{,}00\text{ g F}}{1\text{ mol F}}}{197{,}38\text{ g } C_2HBrClF_3}\right) \times 100\% = 28{,}88\%\text{ F}$$

Así, la composición centesimal del halotano es 12,17% C, 0,51% H, 40,48% Br, 17,96% Cl, y 28.88% F.

Conclusión

Las razones en masa que aparecen arrriba se basan en una muestra que contiene exactamente *un mol* de halotano. Otro método es calcular la masa de cada elemento presente en una muestra que contiene exactamente *100 g* de halotano. Por ejemplo, en una muestra de *100 g* de halotano,

$$?\text{ g C} = 100\text{ g } C_2HBrClF_3 \times \frac{1\text{ mol } C_2HBrClF_3}{197{,}38\text{ g } C_2HBrClF_3} \times \frac{2\text{ mol C}}{1\text{ mol } C_2HBrClF_3} \times \frac{12{,}01\text{ g C}}{1\text{ mol C}} = 12{,}17\text{ g C}$$

de forma que el halotano tiene 12,17 por ciento de C. La masa de carbono en una muestra de 100 g es numéricamente igual al porcentaje en masa de carbono. Si compara el cálculo de g de C con el porcentaje de C dado anteriormente, verá que ambos cálculos implican exactamente los mismos factores pero en un orden ligeramente diferente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El trifosfato de adenosina (ATP) es la molécula que actúa como principal almacén de energía en las células. Su fórmula química es $C_{10}H_{11}N_5P_3O_{13}$. ¿Cuál es su composición centesimal?

EJEMPLO PRÁCTICO B: *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuáles son los dos compuestos de la siguiente lista que tienen el mismo porcentaje en masa de oxígeno: **(a)** CO; **(b)** CH_3COOH; **(c)** C_2O_3; **(d)** N_2O; **(e)** $C_6H_{12}O_6$; **(f)** $HOCH_2CH_2OH$.

Los porcentajes de los elementos de un compuesto deben sumar 100,00 por ciento, y podemos utilizar este dato de dos formas.

1. Para comprobar la exactitud de los cálculos, confirmando que los porcentajes suman un total de 100,00 por ciento. Aplicándolo a los resultados del Ejemplo 3.4:

$$12{,}17\% + 0{,}51\% + 40{,}48\% + 17{,}96\% + 28{,}88\% = 100{,}00\%$$

2. Determine el porcentaje de todos los elementos menos uno. Obtenga el que falta por diferencia (sustracción). En el Ejemplo 3.4,

$$\begin{aligned} \%\ H &= 100{,}00\% - \%\ C - \%\ Br - \%\ Cl - \%\ F \\ &= 100{,}00\% - 12{,}17\% - 40{,}48\% - 17{,}96\% - 28{,}88\% \\ &= 0{,}51\% \end{aligned}$$

Determinación de fórmulas a partir de la composición centesimal de los compuestos obtenida experimentalmente

A veces un químico aísla un compuesto químico, por ejemplo a partir de una planta exótica tropical, pero no tiene idea de lo que es. Un informe de un laboratorio analítico sobre la composición centesimal del compuesto le proporciona datos que pueden utilizarse para determinar su fórmula.

La composición centesimal establece las proporciones relativas en *masa* de los elementos en un compuesto. Una fórmula química requiere estas proporciones en *moles*, es decir, en términos de *números* de átomos. Considere el siguiente esquema en cinco etapas para determinar la fórmula del compuesto 2-desoxiribosa, un azúcar que es un constituyente básico del ADN (ácido desoxirribonucleico). La composición centesimal, en masa, de la 2-desoxiribosa es 44,77 por ciento de C, 7,52 por ciento de H y 47,71 por ciento de O.

1. Aunque podríamos escoger cualquier tamaño de muestra, si tomamos *exactamente* 100 g, las masas de los elementos son numéricamente iguales a sus porcentajes, es decir, a 44,77 g de C, 7,52 g de H y 47,71 g de O.
2. Convierta las masas de los elementos en los 100 g de muestra a cantidades, en moles.

$$?\ \text{mol C} = 44{,}77\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}011\ \text{g C}} = 3{,}727\ \text{mol C}$$

$$?\ \text{mol H} = 7{,}52\ \text{g H} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}008\ \text{g H}} = 7{,}46\ \text{mol H}$$

$$?\ \text{mol O} = 47{,}71\ \text{g O} \times \frac{1\ \text{mol O}}{15{,}999\ \text{g O}} = 2{,}982\ \text{mol O}$$

◀ Utilice la masa molar con una cifra significativa más que en la masa del elemento.

3. Escriba una fórmula de prueba basada en los números de moles determinados anteriormente.

$$C_{3,727}H_{7,46}O_{2,982}$$

4. Intente convertir los subíndices de la fórmula de prueba, en números enteros pequeños. Esto requiere dividir cada uno de los subíndices por el más pequeño (2,982).

$$C_{\frac{3,727}{2,982}}H_{\frac{7,46}{2,982}}O_{\frac{2,982}{2,982}} = C_{1,25}H_{2,50}O$$

Si llegado este punto, todos los subíndices difieren poco de ser números enteros, redondéelos a números enteros más próximos para obtener la fórmula final.

5. Si uno o más subíndices todavía no son números enteros, como en este caso, multiplique todos los subíndices por un número entero pequeño que convierta a todos ellos en números enteros. Aquí, debemos multiplicar por 4.

$$C_{(4\times 1,25)}H_{(4\times 2,50)}O_{(4\times 1)} = C_5H_{10}O_4$$

La fórmula obtenida por este método es $C_5H_{10}O_4$, que es la fórmula más simple posible, la *fórmula empírica*. La *fórmula molecular* real puede ser igual o un múltiplo de la fórmula empírica, como $C_{10}H_{20}O_8$, $C_{15}H_{30}O_{12}$, $C_{20}H_{40}O_{16}$, y así sucesivamente. Para encontrar el factor multiplicador, hay que comparar la masa de la fórmula empírica con la masa molecular verdadera del compuesto. Podemos establecer la masa molecular a partir de otro experimento (por los métodos expuestos en los Capítulos 6 y 13). La masa molecular de la 2-desoxirribosa determinada experimentalmente es 134 u. La masa fórmula basada en la fórmula empírica, $C_5H_{10}O_4$, es 134,1 u. La masa molecular determinada experimentalmente es la misma que la masa de la fórmula empírica. La fórmula molecular es también $C_5H_{10}O_4$.

Resumimos el método en cinco etapas descrito anteriormente, en un diagrama en una línea. Apliquemos este método al Ejemplo 3.5, donde encontraremos que la fórmula empírica y la fórmula molecular no son iguales.

(3.2)

EJEMPLO 3.5 Determinación de las fórmulas empírica y molecular de un compuesto a partir de su composición centesimal en masa

El succinato de dibutilo es un repelente de insectos utilizado en las casas contra hormigas y cucarachas. Su composición es 62,58 por ciento de C; 9,63 por ciento de H; y 27,79 por ciento de O. Su masa molecular determinada experimentalmente es 230 u. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del succinato de dibutilo?

Planteamiento

Utilice el método de cinco etapas descrito anteriormente.

Resolución

1. Calcule la masa de cada elemento en una muestra de 100,00 g.

62,58 g C, 9,63 g H, 27,79 g O

2. Convierta cada una de estas masas a cantidad en moles.

$$? \text{ mol C} = 62,58 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12,011 \text{ g C}} = 5,210 \text{ mol C}$$

$$? \text{ mol H} = 9,63 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1,008 \text{ g H}} = 9,55 \text{ mol H}$$

$$? \text{ mol O} = 27,79 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15,999 \text{ g O}} = 1,737 \text{ mol O}$$

3. Escriba una fórmula tentativa basada en estos números de moles.

$$C_{5,21}H_{9,55}O_{1,74}$$

4. Divida cada uno de los subíndices de la fórmula de prueba por el más pequeño (1,74),

$$C_{\frac{5,21}{1,74}}\,H_{\frac{9,55}{1,74}}\,O_{\frac{1,74}{1,74}} = C_{2,99}\,H_{5,49}\,O$$

y redondee los subíndices que difieren ligeramente de números enteros; es decir, redondee 2,99 a 3.

$$C_3H_{5,49}O$$

5. Multiplique todos los subíndices por un número entero, pequeño, que convierta a todos los subíndices en enteros, aquí multiplicamos por 2, y escriba la fórmula empírica.

$$C_{2\times 3}\,H_{2\times 5,49}\,O_{2\times 1} = C_6\,H_{10,98}\,O_2$$
$$2 \times 5,49 = 10,98 \approx 11$$

Fórmula empírica: $C_6H_{11}O_2$

Para establecer la fórmula molecular primero determine la masa de la fórmula empírica.

$$[(6 \times 12,0) + (11 \times 1,0) + (2 \times 16,0)]\text{u} = 115\ \text{u}$$

Como la masa de la fórmula determinada experimentalmente (230 u) es dos veces la masa de la fórmula empírica, la fórmula molecular es dos veces la fórmula empírica.

Fórmula molecular: $C_{12}H_{22}O_4$

Conclusión

Compruebe el resultado resolviendo el problema a la inversa y utilice números ligeramente redondeados. Para $C_{12}H_{22}O_4$, % C ≈ (12 × 12 u/230 u) × 100% = 63%; % H ≈ (22 × 1 u/230 u) × 100% = 9,6%; y % O ≈ (4 × 16 u/230 u) × 100% = 28%. Los porcentajes en masa calculados están de acuerdo con los dados en el problema, de forma que podemos confiar en que la respuesta es la correcta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El sorbitol, utilizado como edulcorante en algunos alimentos «sin azúcar»; tiene una masa molecular de 182 u y una composición centesimal en masa, de 39,56 por ciento de C; 7,74 por ciento de H, y 52,70 por ciento de O. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del sorbitol?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El hipnótico pentaeritritol clorado contiene cloro y los porcentajes en masa de los otros elementos son 21,51 por ciento de C, 2,22 por ciento de H y 17,64 por ciento de O. Su masa molecular es 726 u. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del pentaeritritol clorado?

3.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Explique por qué, si se conocen la composición centesimal y la masa molar de un compuesto, la fórmula molecular puede determinarse mucho más rápidamente usando la masa molar en lugar de 100 g de muestra en la primera etapa del método de las cinco etapas del Ejemplo 3.5. En este caso, ¿cómo obtendría la fórmula empírica?

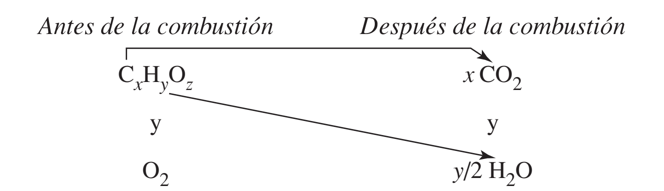
3.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿En qué medida se redondea para conseguir subíndices enteros en una fórmula empírica y qué factores se deben utilizar para convertir números fraccionarios a enteros?

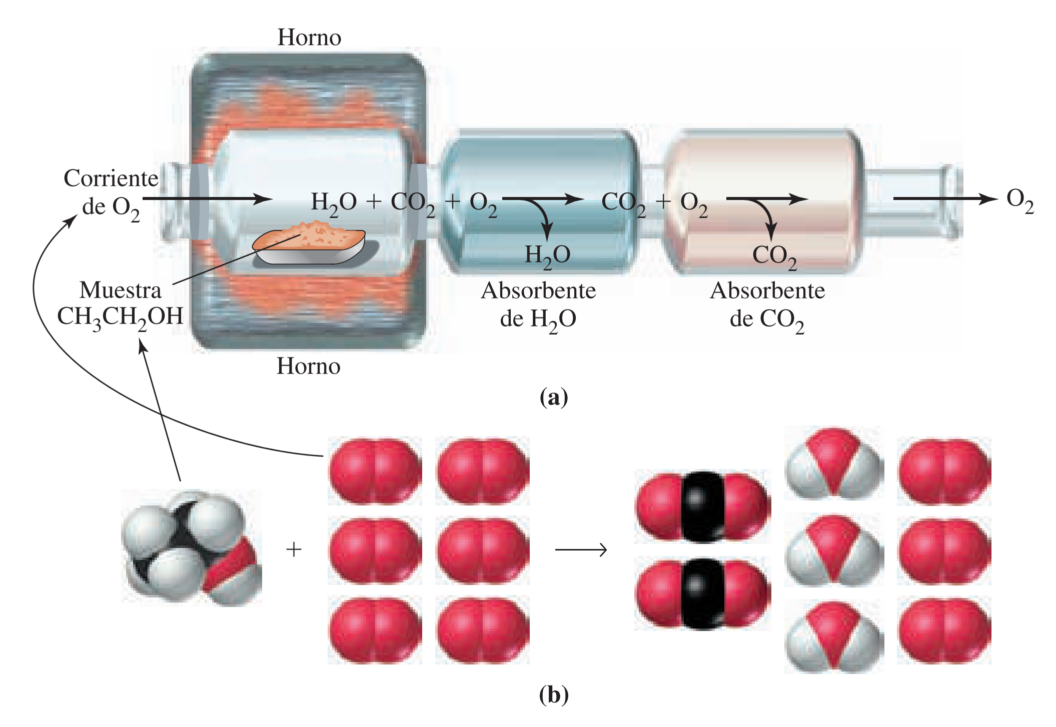
El redondeo justificado depende de la precisión del análisis elemental realizado. Por tanto, no hay una regla fija sobre la materia. Para los ejemplos de este texto, si se lleva a cabo el cálculo manteniendo todas las cifras significativas posibles, generalmente se puede redondear un subíndice en una o dos centésimas, a un número entero (por ejemplo, 3,98 se redondea a 4). Si la desviación es mayor que ésta, puede ser necesario ajustar los subíndices a valores enteros multiplicándolos por la constante apropiada. Si la constante apropiada es mayor de un número pequeño como 2, 3, 4 o 5, a veces puede ser más fácil hacer el ajuste multiplicando dos veces, por ejemplo, por 2 y después por 4 si la constante necesaria es 8.

Análisis de los productos de la combustión

La Figura 3.6 ilustra un método experimental para establecer la fórmula empírica de compuestos que se queman fácilmente, como los compuestos que contienen carbono e hidrógeno con oxígeno, nitrógeno y algunos otros elementos. En el *análisis de los productos de la combustión*, se quema una muestra de masa conocida de un compuesto en una corriente de gas oxígeno. El vapor de agua y el gas dióxido de carbono producidos en la combustión, son absorbidos por sustancias apropiadas. El aumento de masa de estas sustancias absorbentes se corresponde con las masas de agua y dióxido de carbono. Podemos plantearlo de la siguiente manera. Los subíndices x, y, z, son números enteros cuyos valores no conocemos inicialmente.



Después de la combustión, todos los átomos de C de la muestra se encuentran en el CO_2. Todos los átomos de H aparecen en el H_2O. Además, la única fuente de estos átomos de carbono e hidrógeno es la muestra que se está analizando. Los átomos de oxígeno en el CO_2 y el H_2O pueden proceder parcialmente de la muestra y del gas oxígeno consumido en la combustión. Por tanto, tenemos que determinar la cantidad de oxígeno en la muestra de forma indirecta. Estas ideas se aplican en el Ejemplo 3.6.



▲ FIGURA 3.6
Aparato para realizar un análisis de los productos de la combustión.
(a) El gas oxígeno pasa a través del tubo de combustión que contiene la muestra que va a ser analizada. Esta parte del aparato está dentro de un horno de alta temperatura. Los productos de la combustión son absorbidos a la salida del horno, el vapor de agua por perclorato de magnesio y el dióxido de carbono gas por hidróxido de sodio, obteniéndose carbonato de sodio. La diferencia en la masa de los absorbentes, antes y después de la combustión, proporcionan las masas de H_2O y CO_2 producidos en la reacción de combustión. **(b)** Descripción molecular de la combustión del etanol. Cada molécula de etanol produce dos moléculas de CO_2 y tres moléculas de H_2O. La combustión se produce con exceso de oxígeno de forma que al final de la reacción hay moléculas de oxígeno presentes. Observe que la masa se conserva.

EJEMPLO 3.6 Determinación de una fórmula empírica a partir de los datos del análisis de los productos de la combustión

La vitamina C es indispensable para la prevención del escorbuto. La combustión de una muestra de 0,2000 g de este compuesto formado por carbono, hidrógeno y oxígeno produce 0,2998 g de CO_2 y 0,0819 g de H_2O. ¿Cuáles son la composición centesimal y la fórmula empírica de la vitamina C?

Planteamiento

Después de la combustión, todos los átomos de carbono de la vitamina C están en el CO_2 y todos los átomos de H están en el H_2O. Sin embargo, los átomos de oxígeno en el CO_2 y el H_2O proceden parcialmente de la muestra y del oxígeno gas consumido en la combustión. Así, en la determinación de la composición centesimal, primero tratamos el carbono y el hidrógeno y después el oxígeno. Para determinar la fórmula empírica debemos calcular las cantidades de C, H y O en moles y después calcular las razones molares.

Resolución

Composición centesimal

Primero, determine la masa de carbono en 0,2988 g de $CO_{2,}$ convirtiéndolo a moles de C:

$$? \text{ mol C} = 0{,}2998 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}010 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} = 0{,}006812 \text{ mol C}$$

y después a g de C:

$$? \text{ g C} = 0{,}006812 \text{ mol C} \times \frac{12{,}011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 0{,}08182 \text{ g C}$$

Continúe de forma similar para 0,0819 g de H_2O para obtener:

$$? \text{ mol H} = 0{,}0819 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O} = 0{,}00909 \text{ mol H}$$

y

$$? \text{ g H} = 0{,}00909 \text{ mol H} \times \frac{1{,}008 \text{ g H}}{4 \;\; 1 \text{ mol H}} = 0{,}00916 \text{ g H}$$

Obtenga la masa de O en la muestra de 0,2000 g por diferencia:

$$? \text{ g O} = 0{,}2000 \text{ g muestra} - 0{,}08182 \text{ g C} - 0{,}00916 \text{ g H} = 0{,}1090 \text{ g O}$$

Finalmente, multiplique las fracciones en masa de los tres elementos por 100% para obtener los porcentajes en masa.

$$\% \text{ C} = \frac{0{,}08182 \text{ g C}}{0{,}2000 \text{ g muestra}} \times 100\% = 40{,}91\% \text{ C}$$

$$\% \text{ H} = \frac{0{,}00916 \text{ g H}}{0{,}2000 \text{ g muestra}} \times 100\% = 4{,}58\% \text{ H}$$

$$\% \text{ O} = \frac{0{,}1090 \text{ g O}}{0{,}2000 \text{ g muestra}} \times 100\% = 54{,}50\% \text{ O}$$

Fórmula empírica

En este punto podemos elegir entre dos alternativas. La primera es obtener la fórmula empírica a partir de la composición centesimal, de la misma manera que se hizo en el Ejemplo 3.5. La segunda es observar que ya hemos determinado el número de moles de C y H en la muestra de 0,2000 g. El número de moles de O es

$$? \text{ mol O} = 0{,}1090 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 0{,}006813 \text{ mol O}$$

A partir del número de moles de C, H y O en la muestra de 0,2000 g, obtenemos la fórmula empírica tentativa

$$C_{0,006812}H_{0,00909}O_{0,006813}$$

A continuación, divida todos los subíndices por el más pequeño, 0,006812, para obtener

$$CH_{1,33}O$$

(continúa)

Finalmente multiplique todos los subíndices por 3 para obtener

Fórmula empírica de la vitamina C: $C_3H_4O_3$

Conclusión

La determinación de la fórmula empírica no requiere la determinación de la composición centesimal como cálculo previo. La fórmula empírica puede basarse en una muestra de cualquier tamaño de forma que pueden determinarse el número de moles de los diferentes átomos en esa muestra.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El propionato de isobutilo es la sustancia que proporciona el aroma al extracto de ron. La combustión de una muestra de 1,152 g de este compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno produce 2,726 g de CO_2 y 1,116 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del propionato de isobutilo?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La combustión de una muestra de 1,505 g de tiofeno, compuesto formado por carbono, hidrógeno y azufre, produce 3,149 g de CO_2, 0,645 g de H_2O, y 1,146 g de SO_2 como únicos productos de la combustión. ¿Cuál es la fórmula empírica del tiofeno?

3.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Cuando la combustión se lleva a cabo en exceso de oxígeno, la máxima cantidad de CO_2 y H_2O en masa se produce a partir de **(a)** 0,50 mol de $C_{10}H_8$; **(b)** 1,25 mol CH_4; **(c)** 0,500 mol de C_2H_5OH; **(d)** 1,00 mol de C_6H_5OH.

Acabamos de ver cómo pueden utilizarse las reacciones de combustión para analizar sustancias químicas, pero no todas las muestras pueden quemarse fácilmente. Afortunadamente, hay otros tipos de reacciones que pueden utilizarse para los análisis químicos. Además, los métodos modernos en química se apoyan mucho más en medidas físicas realizadas con instrumentos, que en reacciones químicas. Citaremos algunos de estos métodos más adelante en el texto.

3.4 Estados de oxidación: un instrumento útil para describir los compuestos químicos

► El estado de oxidación (EO) puede describirse como «una carga a veces ficticia». En los iones monoatómicos, el EO y la carga es lo mismo. Para iones poliatómicos y moléculas, el EO es ficticio pero igual a la carga que tendrían si los compuestos fueran completamente iónicos.

La mayor parte de los conceptos básicos en la química están relacionados con propiedades o fenómenos que pueden medirse. Aunque en algunos casos, un concepto se diseña más por conveniencia que por poseer un significado fundamental. Este es el caso del **estado de oxidación** (número de oxidación),* que está relacionado con el número de electrones que un átomo pierde, gana, o bien parece que utiliza para unirse a otros átomos en los compuestos.

Considere el NaCl. En este compuesto, un átomo de Na, un metal, cede un electrón a un átomo de Cl, un no metal. El compuesto está formado por iones Na^+ y Cl^-, (*véase* la Figura 3.4). El Na^+ está en el estado de oxidación +1 y el Cl^-, −1.

En el $MgCl_2$, cada átomo de Mg pierde dos electrones para convertirse en Mg^{2+}, y cada átomo de Cl gana un electrón para convertirse en C^-. Así, en el NaCl, el estado de oxidación del Cl es −1, pero el del Mg es +2. Si tomamos la *suma* de los estados de oxidación de todos los átomos (iones) en una unidad fórmula de $MgCl_2$, obtenemos $+2 - 1 - 1 = 0$.

En la molécula de Cl_2, los dos átomos de Cl son idénticos y deberían tener el mismo estado de oxidación. Pero si su suma es cero, cada estado de oxidación debe ser cero. Así, el estado de oxidación de un átomo puede variar, dependiendo del compuesto en el que se encuentre. En la molécula H_2O, asignamos arbitrariamente al H el estado de oxidación +1. Entonces, debido a que la suma de los estados de oxidación debe ser cero, el estado de oxidación del oxígeno debe ser −2.

* Debido a que el estado de oxidación es un número, se utiliza a menudo el término «número de oxidación». Utilizaremos los dos términos indistintamente.

A partir de estos ejemplos, se puede ver que son necesarias algunas reglas o convenios para asignar los estados de oxidación. Las siete reglas de la Tabla 3.2 son suficientes para ello en la mayor parte de los casos de este texto, teniendo en cuenta que: *Las reglas deben aplicarse en el orden numérico de la lista y cuando parece que dos reglas se contradicen, lo que sucede a menudo, debe seguirse la regla que aparece primero en la lista.* En el Ejemplo 3.7 se dan algunos ejemplos para cada regla, y se aplican las reglas conjuntamente.

◀ Las principales excepciones a la regla 5 aparecen cuando el H está unido a metales, como en LiH, NaH, y CaH_2; las excepciones a la regla 6 aparecen en los compuestos donde los átomos de O están unidos entre sí, como en el H_2O_2, y KO_2.

TABLA 3.2 Reglas para asignar los estados de oxidación

1. *El estado de oxidación (EO) de un átomo individual en un elemento libre (sin combinar con otros elementos) es 0.*

[*Ejemplos*: el EO de un átomo de Cl aislado es 0; los dos átomos de Cl en la molécula Cl_2 tienen un EO de 0.]

2. La suma de l*os estados de oxidación de todos los átomos en*

(a) *una especie neutra, es decir, un átomo aislado, una molécula, o una unidad fórmula, es 0.*

[*Ejemplos:* la suma de los EO de todos los átomos en el CH_3OH y de todos los iones en el $MgCl_2$ es 0.]

(b) *un ion es igual a la carga en el ion.*

[*Ejemplos*: el EO del Fe en Fe^{3+} es +3. La suma de los EO de todos los átomos en el MnO_4^- es −1.]

3. *Los metales de grupo 1 tienen en sus compuestos un EO de +1 y los metales de grupo 2 tienen un EO de +2.*

[*Ejemplos*: el E. O. del K es +1 en el KCl y en el K_2CO_3; el EO del Mg es +2 en el Mg Br_2 y en el $Mg(NO_3)_2$.]

4. *El EO del flúor en sus compuestos es −1.*

[*Ejemplos*: el E. O. del F es −1 en el HF, ClF_3, y SF_6.]

5. *El EO del hidrógeno en sus compuestos es, casi siempre, +1.*

[*Ejemplos*: el EO del H es +1 en el HI, H_2S, NH_3, y CH_4.]

6. *El EO del oxígeno en sus compuestos es, casi siempre, −2.*

[*Ejemplos*: el EO del O es −2 en H_2O, CO_2, y $KMnO_4$.]

7. *Los elementos del grupo 17 en sus compuestos binarios con metales tienen un EO de −1; los elementos del grupo 16, −2; y los elementos del grupo 15, −3.*

[*Ejemplos*: el EO del Br es −1 en el $MgBr_2$; el EO del S es −2 en el Li_2S; y el EO del N es −3 en el Li_3N.]

EJEMPLO 3.7 Asignación de los estados de oxidación

¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada uno de las siguientes especies químicas? **(a)** $\underline{P}_4$; **(b)** $\underline{Al}_2O_3$; **(c)** $\underline{Mn}O_4^-$; **(d)** $Na\underline{H}$; **(e)** $H_2\underline{O}_2$; **(f)** $\underline{Fe}_3O_4$

Planteamiento

Aplique las reglas de la Tabla 3.2.

Resolución

(a) P_4: esta fórmula representa una molécula de fósforo elemental. Para un átomo de un elemento libre, el EO = 0 (regla 1). El EO del P en el P_4 es 0.

(b) Al_2O_3: la suma de los estados de oxidación de todos los átomos en esta unidad fórmula es 0 (regla 2). El EO del oxígeno es −2 (regla 6). La suma para los tres átomos de O es −6. La suma para los dos átomos de Al es +6. El EO del Al es +3.

(b) MnO_4^-: esta es la fórmula del ion permanganato. La suma de los estados de oxidación de todos los átomos en el ion es −1 (regla 2). La suma para los cuatro átomos de O es −8. El EO del Mn es +7.

(d) NaH: esta es una unidad fórmula del compuesto iónico hidruro de sodio. La regla 3 establece que el Na debería tener el EO +1. La regla 5 indica que el H también debería tener el EO +1. Si ambos átomos tuvieran EO +1, la suma para la unidad fórmula sería +2. Esto contradice la regla 2. *Las reglas 2 y 3 tienen preferencia sobre la regla 5.* El Na tiene EO +1; el valor total para la unidad fórmula es 0; y el EO del H es −1.

(continúa)

(e) H_2O_2: este es el peróxido de hidrógeno. La regla 5 establece que el H tiene EO +1, y tiene preferencia sobre la regla 6 (que dice que el oxígeno tiene EO −2). La suma de los estados de oxidación de los dos átomos de H es +2 y la de los dos átomos de O es −2. El EO del O es −1.

(f) Fe_3O_4: la suma de los estados de oxidación de los cuatro átomos de O es −8. Para los tres átomos de Fe la suma debe ser +8. El EO por átomo de Fe es $\frac{8}{3}$ o $+2\frac{2}{3}$.

Conclusión

Con la práctica usted será capaz de hacer los cálculos aritméticos relacionados con la asignación de los estados de oxidación sin tener que escribir las expresiones aritméticas. Cuando haya calculado un estado de oxidación utilizando la aritmética, como indica la regla 2, compruebe el resultado asegurándose de que la suma de los estados de oxidación es igual a la carga del átomo, molécula o ion. Por ejemplo, en el apartado **(c)** determinamos que el estado de oxidación del Mn en el MnO_4^- es +7. Sabemos que este resultado es correcto porque la suma de los estados de oxidación es $7 + 4(-2) = -1$, que es igual a la carga sobre el ion MnO_4^-

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada una de las siguientes especies químicas: $\underline{S}_8$; $\underline{Cr}_2O_7^{2-}$; $\underline{Cl}_2O$; $K\underline{O}_2$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada una de las siguientes especies químicas: $\underline{S}_2O_3^{2-}$; $\underline{Hg}_2Cl_2$; $K\underline{Mn}O_4$; $H_2\underline{C}O$

En el apartado (f) del Ejemplo 3.7, obtuvimos la respuesta algo sorprendente; un estado de oxidación de $+2\frac{2}{3}$ para los átomos de hierro en el Fe_3O_4. Hasta entonces solo habíamos visto estados de oxidación enteros. ¿Cómo aparece este número fraccionario? Generalmente procede de suponer que todos los átomos de un mismo elemento tienen el mismo estado de oxidación, en un compuesto dado. Normalmente es así, pero no siempre. Por ejemplo, el Fe_3O_4, probablemente está mejor representado por $FeO{\cdot}Fe_2O_3$, es decir, mediante una combinación de dos fórmulas unidad más simples. En el FeO el átomo de Fe está en el EO +2. En el Fe_2O_3, los *dos* átomos de Fe están en el EO +3. Cuando *promediamos* los estados de oxidación de los tres átomos de Fe, obtenemos un valor no entero $(2 + 3 + 3)/3 = \frac{8}{3} = +2\frac{2}{3}$.

A veces, también puede ser necesario «dividir» una fórmula en sus partes constituyentes antes de asignar los estados de oxidación. El compuesto iónico NH_4NO_3, por ejemplo, está formado por los iones NH_4^+ y NO_3^- El estado de oxidación del N en el NH_4^+ es −3, y en el NO_3^-, +5, y *no* queremos promediarlos. Es mucho más útil conocer los estados de oxidación de los átomos de N individuales que considerar un estado de oxidación medio de +1 para los dos átomos de N.

La primera aplicación de los estados de oxidación aparece en la nomenclatura de los compuestos químicos en la próxima sección.

3.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un compuesto formado por nitrógeno y oxígeno, y con masa molar de 32 g/mol, tiene el N en un estado de oxidación más alto que en el NH_3. Indique una posible fórmula para este compuesto.

▲ FIGURA 3.7
Dos óxidos de plomo.
Estos dos compuestos contienen los mismos elementos, plomo y oxígeno, pero en proporciones diferentes. Sus nombres y fórmulas deben estar de acuerdo con este hecho: óxido de plomo(IV) = PbO_2 (pardo-rojizo); óxido de plomo(II) = PbO (amarillo).

3.5 Nomenclatura de los compuestos orgánicos e inorgánicos

En este Capítulo nos hemos referido a los compuestos normalmente por sus fórmulas, pero necesitamos darles nombres. Cuando conocemos el nombre de un compuesto, podemos buscar sus propiedades en un manual, localizar un producto químico en la estantería de un almacén, o discutir un experimento con un colega. Más adelante, en el texto veremos casos en los que compuestos diferentes tienen la misma fórmula. En estos casos veremos que es esencial distinguir los compuestos por el nombre. No podemos dar

el mismo nombre a dos sustancias, sin embargo, sí queremos que haya algunas similitudes en los nombres de sustancias similares (*véase* la Figura 3.7). Si todos los compuestos tuvieran un nombre vulgar o común, como el agua (H_2O), amoníaco (NH_3), o glucosa ($C_2H_{12}O_6$), tendríamos que aprender millones de nombres sin ninguna relación entre ellos, lo cual sería imposible. Lo que necesitamos es un método sistemático para asignar nombres, una *nomenclatura*. Se utilizan varios sistemas e introduciremos cada uno de ellos en el momento apropiado del texto. Los compuestos formados por carbono e hidrógeno o carbono e hidrógeno junto con oxígeno, nitrógeno y otros pocos elementos, son los **compuestos orgánicos**. Generalmente están considerados como una rama especial de la química, la *química orgánica*, con sus propias reglas de nomenclatura. Los compuestos que no se ajustan a esta descripción son los **compuestos inorgánicos**. La rama de la química que estudia estos compuestos se denomina química *inorgánica*. En la próxima sección consideraremos la nomenclatura de los compuestos inorgánicos, y en la sección 3.7, introduciremos la nomenclatura de los compuestos orgánicos.

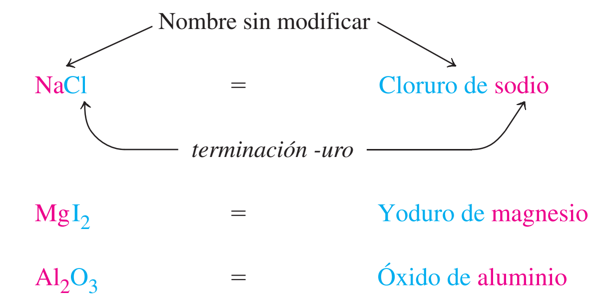
3.6 Nombres y fórmulas de los compuestos inorgánicos

Compuestos binarios de metales y no metales

Los **compuestos binarios** son los que están formados por *dos elementos*. Si uno de los elementos es un metal y el otro un no metal, el compuesto binario normalmente está formado por iones, es decir, es un compuesto binario *iónico*. Para nombrar un compuesto binario de un metal y un no metal

- escriba el nombre del no metal, con la terminación en «uro», seguido por
- el nombre del metal *sin modificar*

A continuación se ilustra el método para NaCl, $MgCl_2$, y Al_2O_3.



Los compuestos iónicos aunque están formados por iones positivos y negativos, deben ser *eléctricamente neutros*. La carga neta o total de los iones en una unidad fórmula debe ser cero. Esto significa que hay un Na^+ por cada Cl^- en el NaCl; un Mg^{2+} por cada dos I^-, en el MgI_2; dos Al^{3+} por cada tres O^{2-} en el Al_2O_3; y así sucesivamente. La Tabla 3.3 incluye los nombres y símbolos de los iones sencillos formados por metales y no metales. Esta lista le resultará muy útil al escribir los nombres y fórmulas de los compuestos binarios de metales y no metales. Como algunos metales pueden formar varios iones, es importante distinguirlos a la hora de nombrar sus compuestos. Por ejemplo, el metal hierro, forma *dos* iones comunes, Fe^{2+} y Fe^{3+}. El primero se denomina *hierro (II)*, el segundo *hierro (III)*. Los números romanos colocados inmediatamente después del nombre del metal indican su estado de oxidación o simplemente la carga del ion. Así, el $FeCl_2$ cloruro de *hierro (II)* mientras que el $FeCl_3$, es cloruro de *hierro (III)*.

Un sistema más antiguo de nomenclatura que todavía se utiliza algo, aplica dos terminaciones diferentes para distinguir entre dos compuestos binarios que contienen los mismos elementos pero en diferentes proporciones, como Cu_2O y CuO. En el Cu_2O, el estado de oxidación del cobre es +1, y en el CuO es +2. Al Cu_2O se le asigna el nombre de óxido cupr*oso* y al CuO, óxido cúpr*ico*. De forma análoga, $FeCl_2$ es cloruro ferr*oso* y $FeCl_3$ cloruro férr*ico*. La idea es utilizar la terminación *oso* para el estado de oxidación más bajo del metal e *ico* para el estado de oxidación más alto. El sistema *oso/ico* tiene varios incon-

► La Tabla 3.3 se simplifica considerablemente una vez que comprenda el procedimiento. Todos los iones del grupo 1 son 1+, los iones del grupo 2 son 2+ y Al^{3+}, Zn^{2+} y Ag^{+} solo tienen una carga. La mayor parte de los otros iones metálicos tienen cargas variables. Los iones monoatómicos de los halógenos son 1− y el oxígeno 2− Casi todo lo demás se puede deducir a partir de estas cargas y de la regla de que la suma de todos los EO iguala a la carga total.

Tabla 3.3 Algunos iones sencillos

Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo
Iones positivos (cationes)			
Ion litio	Li^{+}	Ion cromo(II)	Cr^{2+}
Ion sodio	Na^{+}	Ion cromo(III)	Cr^{3+}
Ion potasio	K^{+}	Ion hierro(II)	Fe^{2+}
Ion rubidio	Rb^{+}	Ion hierro(III)	Fe^{2+}
Ion cesio	Cs^{+}	Ion cobalto(II)	Co^{2+}
Ion magnesio	Mg^{2+}	Ion cobalto(III)	Co^{2+}
Ion calcio	Ca^{2+}	Ion cobre(I)	Cu^{+}
Ion estroncio	Sr^{2+}	Ion cobre(II)	Cu^{2+}
Ion bario	Ba^{2+}	Ion mercurio(I)	Hg_2^{2+}
Ion aluminio	Al^{3+}	Ion mercurio(II)	Hg^{2+}
Ion cinc	Zn^{2+}	Ion estaño(II)	Sn^{2+}
Ion plata	Ag^{+}	Ion plomo(II)	Pb^{2+}
Iones negativos (aniones)			
Ion hidruro	H^{-}	Ion yoduro	I^{-}
Ion fluoruro	F^{-}	Ion óxido	O^{2-}
Ion cloruro	Cl^{-}	Ion sulfuro	S^{2-}
Ion bromuro	Br^{-}	Ion nitruro	N^{3-}

venientes y no lo utilizaremos en este texto. Por ejemplo, las terminaciones *oso/ico* no se pueden aplicar para nombrar los cuatro óxidos de vanadio: VO, V_2O_3, VO_2 y V_2O_5.

Compuestos binarios entre dos no metales

Si los dos elementos de un compuesto binario son no metales en lugar de un metal y un no metal, se trata de un compuesto molecular. El método para nombrar estos compuestos es semejante al que ya hemos visto. Por ejemplo,

$$HCl = \text{cloruro de hidrógeno}$$

En la fórmula escribimos primero el elemento con el estado de oxidación positivo y en el nombre, al final: HCl y *no* ClH.

EJEMPLO 3.8 Escritura de fórmulas a partir del nombre del compuesto

Escriba las fórmulas de los compuestos óxido de bario, fluoruro de calcio, y sulfuro de hierro (III).

Planteamiento

Identifique en cada caso los cationes y sus cargas, basándose en el número del grupo de la tabla periódica o en los estados de oxidación que aparecen como números romanos: Ba^{2+}, Ca^{2+} y Fe^{3+}. Después identifique los aniones y sus cargas: O^{2-}, F^{-} y S^{2-} Combine los cationes y aniones con los números relativos necesarios para obtener unidades fórmula eléctricamente *neutras*.

Resolución

Óxido de bario	*un* Ba^{21} y *un* O^{2-} = BaO
Fluoruro de calcio	*un* Ca^{21} y *dos* F^{-} = CaF_2
Sulfuro de hierro(III)	*dos* Fe^{31} y *tres* S^{2-} = Fe_2S_3

Conclusión

En el primer caso una unidad fórmula eléctricamente neutra resulta de la combinación de las cargas 2+ y 2−; en el segundo caso, 2+ y 2 × (1−); y en el tercer caso, 2 × (3+) y 3 × (2−).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las fórmulas del óxido de litio, fluoruro de estaño(II) y nitruro de litio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba las fórmulas para los compuestos: sulfuro de aluminio, nitruro de magnesio y óxido de vanadio (III).

EJEMPLO 3.9 Nombrar compuestos a partir de sus fórmulas

Escriba nombres aceptables para los compuestos Na_2S, AlF_3, Cu_2O.

Planteamiento

Este ejercicio generalmente es más fácil que el del Ejemplo 3.8 porque lo único que se necesita hacer es nombrar los iones presentes. Sin embargo debe saber que el cobre forma dos iones diferentes y que el catión en el Cu_2O es Cu^+, cobre (I).

Resolución

Na_2S: sulfuro de sodio

AlF_3: fluoruro de aluminio

Cu_2O: óxido de cobre(I)

Conclusión

Saber cuándo usar o no los números romanos es una ayuda para nombrar los compuestos iónicos. Como los metales de los grupos 1 y 2 solo tienen una forma iónica, un estado de oxidación, los números romanos no se utilizan para nombrar sus compuestos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba los nombres de CsI, CaF_2, FeO, $CrCl_3$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba los nombres de CaH_2, $CuCl$, Ag_2S, Hg_2Cl_2

Algunos pares de no metales forman más de un compuesto molecular binario sencillo, y necesitamos distinguirlos. Generalmente indicamos los números relativos de los átomos mediante *prefijos*: *mono* = 1, *di* = 2, *tri* = 3, *tetra* = 4, *penta* = 5, *hexa* = 6, y así sucesivamente. Así, para los dos óxidos principales del azufre escribimos

SO_2 = dióxido de azufre

SO_3 = trióxido de azufre

y para el siguiente compuesto de boro y bromo

B_2Br_4 = *tetra*bromuro de *di*boro

En la Tabla 3.4 se dan ejemplos adicionales. Observe que en estos ejemplos el prefijo *mono* se trata de forma especial. No lo utilizamos para el primer elemento que se nombra.

Tablas 3.4 Nombres de compuestos moleculares binarios

Fórmula	Nombre[a]
BCl_3	Tricloruro de boro
CC_{l4}	Tetracloruro de carbono
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
NO	Monóxido de nitrógeno
NO_2	Dióxido de nitrógeno
N_2O	Monóxido de dinitrógeno
N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno
N_2O_4	Tetróxido de dinitrógeno
N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno
PCl_3	Tricloruro de fósforo
PCl_5	Pentacloruro de fósforo
SF_6	Hexafluoruro de azufre

[a] Cuando el prefijo termina en a/o y el nombre del elemento empieza por a/o, se elimina la vocal final del prefijo para facilitar la pronunciación. Por ejemplo, *mon*óxido de carbono y no, *mono*óxido de carbono y *tetr*óxido de dinitrógeno y no, *tetra*óxido de dinitrógeno. Sin embargo, el PI_3 es el *tri*ioduro (o triyoduro) de fósforo y no, *tr*ioduro de fósforo.

Así el NO se llama monóxido de nitrógeno, *no monó*xido *de mono*nitrógeno. Finalmente, algunas sustancias tienen nombres comunes o vulgares que están tan establecidos que casi nunca utilizamos sus nombres sistemáticos. Por ejemplo,

H_2O = agua (*monó*xido de *di*hidrógeno)

NH_3 = amoníaco (H_3N = *mono*nitruro de *tri*hidrógeno)

Ácidos binarios

Incluso aunque utilicemos nombres como cloruro de hidrógeno para compuestos moleculares binarios puros, a veces queremos resaltar que sus disoluciones acuosas son ácidas. Los ácidos se discutirán más adelante con más detalle, por ahora podemos reconocer estas sustancias y nombrarlas cuando veamos sus fórmulas. Digamos que un *ácido* es una sustancia que *se ioniza* o se rompe produciendo iones hidrógeno (H^+)* y aniones, cuando se disuelve en agua. Un *ácido binario* es un compuesto formado por dos elementos, el H y un no metal. Por ejemplo, el HCl cuando se disuelve en agua, se ioniza en iones hidrógeno (H^+) e iones cloruro (Cl^-); es un ácido binario. El NH_3 en agua *no* es un ácido. Prácticamente no muestra tendencia a producir H^+ bajo ninguna condición. El NH_3 pertenece a una categoría complementaria de sustancias denominadas *bases.* En el capítulo 5 veremos que las bases producen iones OH^- en disolución acuosa.

Para nombrar los ácidos utilizamos el sufijo *hídrico* precedido por el nombre del otro no metal. Los ácidos binarios más importantes se muestran a continuación.

► El símbolo (aq) significa una sustancia en disolución acuosa.

HF(aq) = ácido fluor*hídrico*

HCl(aq) = ácido clor*hídrico*

HBr(aq) = ácido brom*hídrico*

HI(aq) = ácido iod*hídrico*

H_2S(aq) = ácido sulf*hídrico*

Iones poliatómicos

Los iones mostrados en la Tabla 3.1 (con excepción del Hg_2^{2+}) son iones *monoatómicos*, cada uno de ellos consiste en un solo átomo. En los **iones poliatómicos** dos o más átomos se unen por enlaces covalentes. Estos iones son muy frecuentes y especialmente entre los no metales.

En la Tabla 3.5 se muestran una serie de iones poliatómicos y compuestos que los contienen. A partir de esta tabla, puede ver que:

1. Los aniones poliatómicos son más frecuentes que los cationes poliatómicos. El catión poliatómico más común es el ion amonio, NH_4^+.
2. Muy pocos aniones poliatómicos llevan el sufijo *uro* en sus nombres. De los que se muestran aquí, solo el CN^- (ion cianuro). Los sufijos más frecuentes son *ito* y *ato*, y algunos nombres llevan los prefijos *hipo* o *per*.
3. El *oxígeno* es un elemento común a muchos aniones poliatómicos normalmente en combinación con otro no metal. Estos aniones se llaman **oxoaniones**.
4. Algunos no metales (como Cl, N, P y S) forman una serie de oxoaniones que contienen diferentes números de átomos de oxígeno. Sus nombres se relacionan con el estado de oxidación del átomo del no metal con el que se enlazan los átomos de O, que va desde *hipo* (el más bajo) a *per* (el más alto) de acuerdo con el esquema

Estado de oxidación creciente del no metal →

*hipo*___*ito* ___*ito* ___*ato* *per*___*ato* **(3.3)**

Número creciente de átomos de oxígeno →

* La especie que se produce en disolución acuosa en realidad es más compleja que el sencillo ion H^+. Este H^+ se combina con una molécula de H_2O para producir un ion conocido como ion hidronio, H_3O^+. Los químicos, a menudo utilizan el símbolo H^+ para el H_3O^+, y es lo que nosotros haremos hasta que discutamos este tema de forma más extensa en el Capítulo 5.

TABLA 3.5 Algunos iones poliatómicos frecuentes

Nombre	Fórmula	Compuesto representativo
Catión		
Ion amonio	NH_4^+	NH_4Cl
Aniones		
Ion acetato	$C_2H_3O_2^-$	$NaC_2H_3O_2$
Ion carbonato	CO_3^{2-}	Na_2CO_3
Ion hidrógeno carbonato[a] (o ion bicarbonato)	HCO_3^-	$NaHCO_3$
Ion hipoclorito	ClO^-	$NaClO$
Ion clorito	ClO_2^-	$NaClO_2$
Ion clorato	ClO_3^-	$NaClO_3$
Ion perclorato	ClO_4^-	$NaClO_4$
Ion cromato	CrO_4^{2-}	Na_2CrO_4
Ion dicromato	$Cr_2O_7^{2-}$	$Na_2Cr_2O_7$
Ion cianuro	CN^-	$NaCN$
Ion hidróxido	OH^-	$NaOH$
Ion nitrito	NO_2^-	$NaNO_2$
Ion nitrato	NO_3^-	$NaNO_3$
Ion oxalato	$C_2O_4^{2-}$	$Na_2C_2O_4$
Ion permanganato	MnO_4^-	$NaMnO_4$
Ion fosfato	PO_4^{3-}	Na_3PO_4
Ion hidrógeno fosfato[a]	HPO_4^{2-}	Na_2HPO_4
Ion dihidrógeno fosfato[a]	$H_2PO_4^-$	NaH_2PO_4
Ion sulfito	SO_3^{2-}	Na_2SO_3
Ion hidrógeno sulfito[a] (o ion bisulfito)	HSO_3^-	$NaHSO_3$
Ion sulfato	SO_4^{2-}	Na_2SO_4
Ion hidrógeno sulfato[a] (o ion bisulfato)	HSO_4^-	$NaHSO_4$
Ion tiosulfato	$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$

[a] Los nombres de estos aniones pueden escribirse en una sola palabra, por ejemplo, hidrógenocarbonato, hidrógenofosfato, etc.

◀ Primero aprenda los iones más comunes como NH_4^+, CO_3^{2-}, OH^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, y ClO_3^-. Cuando comprenda el esquema de la expresión (3.3) serán más fáciles otros nombres como NO_2^-, SO_3^{2-}, ClO^-, ClO_2^-, y ClO_4^-. Con el tiempo, se familiarizará con el resto.

5. Todos los oxoaniones comunes del Cl, Br, y I tienen una carga 1−
6. Algunas series de oxoaniones también contienen un número variable de átomos de H y se nombran de acuerdo con este número. Por ejemplo, HPO_4^{2-} es el ion *hidrógeno fosfato* y $H_2PO_4^-$, el ion *dihidrógeno fosfato*.
7. El prefijo *tío* significa que un átomo de oxígeno ha sido sustituido por un átomo de azufre. (El ion sulfato tiene *un* átomo de S y *cuatro* átomos de O; el ion tiosulfato tiene *dos* átomos de S y *tres* átomos de O.)

Oxoácidos

La mayoría de los ácidos son **compuestos ternarios.** Están formados por *tres* elementos diferentes, hidrógeno, y otros dos no metales. Si uno de los dos no metales es oxígeno, el ácido se llama **oxoácido**. También se pueden considerar los oxoácidos como combinaciones de iones hidrógeno (H^+) y oxoaniones. La forma de nombrar los oxoácidos es similar a la indicada para los oxoaniones, excepto que se utiliza la terminación *oso* en lugar de *ito* e *ico* en lugar de *ato*. En la Tabla 3.6 se muestran varios oxoácidos y también los nombres y las fórmulas de los compuestos en los que se ha sustituido el hidrógeno del oxoácido por un metal como el sodio. Estos compuestos se llaman *sales*; hablaremos mucho más sobre ellas, a partir del Capítulo 5. Los ácidos son compuestos moleculares, y las sales son compuestos iónicos.

▶ Cuando nos referimos al ácido perclórico, generalmente queremos decir una disolución acuosa de $HClO_4$.

TABLA 3.6 Nomenclatura de algunos oxoácidos y sus sales

Estado de oxidación	Fórmula del ácido[a]	Nombre del ácido[b]	Fórmula de la sal[b]	Nombre de la sal
Cl: +1	$HClO$	ácido *hipo*clor*oso*	$NaClO$	*hipo*clor*ito* de sodio
Cl: +3	$HClO_2$	ácido clor*oso*	$NaClO_2$	clor*ito* de sodio
Cl: +5	$HClO_3$	ácido clór*ico*	$NaClO_3$	clor*ato* de sodio
Cl: +7	$HClO_4$	ácido *per*clór*ico*	$NaClO_4$	*per*clor*ato* de sodio
N: +3	HNO_2	ácido nitr*oso*	$NaNO_2$	nitr*ito* de sodio
N: +5	HNO_3	ácido nítr*ico*	$NaNO_3$	nitr*ato* de sodio
S: +4	H_2SO_3	ácido sulfur*oso*	Na_2SO_3	sulf*ito* de sodio
S: +6	H_2SO_4	ácido sulfúr*ico*	Na_2SO_4	sulf*ato* de sodio

[a] En todos los ácidos los átomos de H están enlazados a átomos de O y no al átomo metálico central. Para reflejar este hecho, a veces se escriben: HOCl en lugar de HClO; HOClO en lugar de $HClO_2$.
[b] En general, las terminaciones *-ico* y *-ato* se asignan a los compuestos en los que el átomo no metálico central tiene un estado de oxidación igual al número del grupo de la tabla periódica menos 10. Los compuestos de los halógenos son una excepción, ya que los nombres terminados en *-ico* y *-ato* se asignan a los compuestos en los que el halógeno tiene un estado de oxidación de +5, aunque el número del grupo es 17.

EJEMPLO 3.10 Aplicación de las reglas en la nomenclatura de compuestos

Nombre los compuestos: **(a)** $CuCl_2$; **(b)** ClO_2; **(c)** HIO_4; **(d)** $Ca(H_2PO_4)_2$.

Planteamiento

$CuCl_2$ y $Ca(H_2PO_4)_2$ son compuestos iónicos. Para nombrar estos compuestos debemos identificar los nombres de los iones. ClO_2 y HIO_4 son compuestos moleculares. ClO_2 es un compuesto binario de dos nometales y HIO_4 es un oxoácido.

Resolución

(a) En este compuesto, el estado de oxidación del Cu es +2. Debido a que el Cu también puede estar en el estado de oxidación +1, debemos distinguir claramente entre los dos posibles cloruros. $CuCl_2$ es cloruro de cobre (II).

(b) El Cl y O son dos no metales. ClO_2 es un compuesto molecular binario llamado dióxido de cloro.

(c) El estado de oxidación del I es +7. De forma análoga a los oxoácidos que contienen cloro de la Tabla 3.6, llamamos a este compuesto ácido peryódico.

(d) El anión poliatómico $H_2PO_4^-$ es el ion dihidrógeno fosfato. En el compuesto dihidrógeno fosfato de calcio, existen dos aniones de este tipo por cada catión Ca^{2+}.

Conclusión

Un buen ejercicio de memorización es conocer los nombres de los compuestos correctamente. Esto normalmente requiere mucha práctica.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Nombre los compuestos: SF_6, HNO_2, $Ca(HCO_3)_2$, $FeSO_4$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Nombre los compuestos: NH_4NO_3, PCl_3, HBrO, $AgClO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Algunos compuestos de mayor complejidad

▶ En general, los puntos centrados (·) muestran que una fórmula es un compuesto de dos o más fórmulas simples.

El compuesto de cobre que utilizó Joseph Proust para establecer la ley de las proporciones definidas (*véase* la página 36), se puede nombrar de varias maneras. Si busca el compuesto de Proust en un manual de minerales, lo encontrará como *malaquita* con la fórmula $Cu_2(OH)_2CO_3$. En un manual de aplicaciones farmaceúticas este mismo compuesto aparece como *carbonato cúprico básico* con la fórmula $CH_2Cu_2O_5$. En un manual de química se encuentra como *dihidróxido carbonato de cobre (II)*, con la fórmula $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Lo que es importante comprender es que independientemente de la fórmula que se utilice, se obtiene siempre la misma masa molar, 221,16 g/mol, el mismo porcentaje, en masa,

EJEMPLO 3.11 Aplicación de las reglas para la escritura de fórmulas

Escriba la fórmula del compuesto: (a) tetrasulfuro de tetranitrógeno; **(b)** cromato de amonio; **(c)** ácido brómico; **(d)** hipoclorito de calcio.

Planteamiento

Debe aplicar su conocimiento de los prefijos (como *tetra-*) y sufijos (como *–ico*), así como de los nombres de los iones poliatómicos comunes, tales como *amonio, cromato* e *hipoclorito*.

Resolución

(a) Las moléculas de este compuesto están formadas por *cuatro* átomos de N y *cuatro* átomos de S. La fórmula es N_4S_4.

(b) Hay dos iones amonio (NH_4^+) por cada ion cromato (CrO_4^{2-}). Ponga entre paréntesis el ion NH_4^+, seguido por el subíndice 2. La fórmula es $(NH_4)_2CrO_4$. Esta fórmula se lee como N-H-4, dos veces, C-R-O-4.

(c) La terminación *-ico* para los oxoácidos de los halógenos, grupo 17, corresponde al estado de oxidación +5 para el halógeno. El ácido brómico es $HBrO_3$, análogo al $HClO_3$ de la Tabla 3.6.

(d) Aquí hay un ion Ca^{2+} y dos iones ClO^- en una unidad fórmula. Esto conduce a la fórmula $Ca(ClO)_2$.

Conclusión

Observe que al escribir las fórmulas de los compuestos que contienen dos o más iones poliatómicos del mismo tipo, como en (b) y (d), ponemos paréntesis alrededor de la fórmula del ion (sin carga), seguido por un subíndice que indíca el número de iones de ese tipo. Es importante la colocación adecuada del paréntesis al escribir las fórmulas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: **(a)** trifluoruro de boro, **(b)** dicromato de potasio, **(c)** ácido sulfúrico, **(d)** cloruro de calcio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: **(a)** nitrato de aluminio, **(b)** decaóxido de tetrafósforo, **(c)** hidróxido de cromo (III), **(d)** ácido iódico.

de cobre, 57,48 por ciento, la misma razón molar H/O, (2 mol H/5 mol O), y así sucesivamente. En resumen, debemos ser capaces de interpretar una fórmula, a pesar de la complejidad de su apariencia.

Algunas sustancias complejas con las que nos encontramos habitualmente, se conocen como hidratos. En un **hidrato** cada unidad fórmula del compuesto lleva asociadas un cierto número de moléculas de agua. Sin embargo, esto no significa que los compuestos estén «húmedos». Las moléculas de agua se encuentran incorporadas en la estructura sólida del compuesto. La siguiente fórmula indica *seis* moléculas de agua por unidad fórmula de $CoCl_2$.

$$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$$

Utilizando el prefijo *hexa*, este compuesto se llama cloruro de cobalto(II) *hexa*hidratado. Su masa fórmula es la del $CoCl_2$ *más* la debida a seis moléculas de H_2O: 129,839 u + (6 × 18,0153 u) = 237,931 u. Podemos hablar del porcentaje de agua, en masa, en un hidrato. Para $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, esto es

$$\%\ H_2O = \frac{(6 \times 18{,}0153)\ g\ H_2O}{237{,}931\ g\ CoCl_2 \cdot 6\ H_2O} \times 100\% = 45{,}43\%$$

El agua presente en los compuestos con agua de hidratación generalmente puede ser eliminada, total o parcialmente, por calentamiento. Cuando el agua se elimina totalmente, el compuesto resultante se dice que es *anhidro*, sin agua. Los compuestos anhidros se pueden utilizar para absorber el agua, como la utilización de perclorato de magnesio anhidro en el análisis de la combustión (*véase* la Figura 3.6). El $CoCl_2$ gana y pierde agua con bastante velocidad y esto se comprueba mediante un cambio de color. El $CoCl_2$ anhidro es azul, mientras que el hexahidrato es rosa. Este hecho puede utilizarse para construir un sencillo detector de humedad (*véase* la Figura 3.8).

▲ FIGURA 3.8
Efecto de la humedad sobre el $CoCl_2$
Un trozo de papel de filtro se introdujo en una disolución acuosa de cloruro de cobalto (II) y después se dejó secar. Cuando se mantiene en aire seco el papel es de color azul ($CoCl_2$ anhidro). En aire húmedo, el papel se vuelve rosa ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

3.7 Nombres y fórmulas de los compuestos orgánicos

Los compuestos orgánicos abundan en la naturaleza. Los alimentos que tomamos están formados casi exclusivamente por compuestos orgánicos, que incluyen no solamente grasas que producen energía, hidratos de carbono y proteínas que forman los músculos sino también otros compuestos, en proporciones de trazas, que proporcionan color, olor y sabor a los alimentos. Casi todos los combustibles, los utilizados en los automóviles, camiones, trenes o aviones, son mezclas de compuestos orgánicos denominados hidrocarburos. La mayor parte de las drogas producidas por las empresas farmacéuticas son compuestos orgánicos complejos, como los plásticos comunes. La variedad de los compuestos orgánicos es tan amplia que la *química orgánica* existe como un campo separado de la química.

RECUERDE

que cada átomo de carbono forma cuatro enlaces covalentes

La gran diversidad de compuestos orgánicos procede de la capacidad de los átomos de carbono para combinarse fácilmente con otros átomos de carbono y con átomos de ciertos elementos. Los átomos de carbono se unen para formar un esqueleto de cadenas o anillos a los que se unen otros átomos. Todos los compuestos orgánicos contienen átomos de carbono, casi todos contienen átomos de hidrógeno y muchos también tienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Estas posibilidades permiten un número ilimitado de diferentes compuestos orgánicos. La mayor parte son moleculares y unos pocos son iónicos.

Hay millones de compuestos orgánicos, muchos de ellos son moléculas de una gran complejidad y sus nombres son igualmente complicados. Es crucial, por tanto, un método sistemático para nombrar estos compuestos y las reglas para nombrar los compuestos inorgánicos aquí es de poco uso. El nombre habitual, llamado con frecuencia común o *vulgar* para el edulcorante sacarosa, es azúcar. El nombre sistemático es α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranósido. Sin embargo por el momento, lo que necesitamos es reconocer los compuestos orgánicos y utilizar sus nombres comunes y en algunos casos el nombre sistemático. La nomenclatura sistemática de los compuestos orgánicos se verá con más detalle en el capítulo 26.

Hidrocarburos

Se denominan **hidrocarburos** a los compuestos que contienen únicamente carbono e hidrógeno. El hidrocarburo más sencillo contiene un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, el metano, CH_4 (*véase* la Figura 3.9a). Al aumentar el número de átomos de carbono, el número de átomos de hidrógeno también aumenta de forma sistemática dependiendo del tipo de hidrocarburo. La complejidad de la química orgánica surge porque los átomos de carbono pueden formar cadenas y anillos y puede variar la naturaleza de los enlaces químicos entre los átomos de carbono. Los hidrocarburos que poseen solamente enlaces sencillos se denominan **alcanos**. El alcano más sencillo es el metano, seguido por el etano, C_2H_6 (*véase* la Figura 3.9b), y después el propano, C_3H_8, (*véase* la Figura 3.9c). El cuarto miembro de la serie, el butano, C_4H_{10}, se mostró en la Figura 3.2(a). Observe que cada miembro de la serie de los alcanos se forma a partir del anterior añadiendo un átomo de C y dos átomos de H.

Tabla 3.7 Raíz (o prefijo) que indica el número de átomos de carbono en las moléculas orgánicas sencillas.

Raiz (prefijo)	Número de átomos de C
Met-	1
Et-	2
Prop-	3
But-	4
Pent-	5
Hex-	6
Hept-	7
Oct-	8
Non-	9
Dec-	10

Los nombres de los alcanos se componen de dos partes: una palabra raiz y la terminación en *-ano* (sufijo) que indica que la molécula es un *alcano*. Las primeras cuatro letras raiz en la Tabla 3.7 reflejan los nombres comunes mientras que el resto refleja el número de átomos de carbono en el alcano. Así, C_5H_{12} es el pentano y C_7H_{16} es el heptano (hep = 7).

Las moléculas de los hidrocarburos con uno o más enlaces dobles entre átomos de carbono se denominan *alquenos*. El alqueno más sencillo es el eteno (*véase* Figura 3.9d); su nombre consiste en la palabra raiz *et-* y la terminación en *-eno*. El benceno, C_6H_6 (*véase* la Figura 3.9e), es una molécula con seis átomos de carbono con forma hexagonal. Las moléculas con estructuras relacionadas con el benceno constituyen una gran parte de los compuestos orgánicos conocidos.

En la Figura 3.2 se puede observar que el butano y el metilpropano tienen la misma fórmula molecular, C_4H_{10}, pero diferentes fórmulas estructurales. El butano se basa en una cadena de cuatro carbonos mientras que en el metilpropano, un grupo $—CH_3$ llama-

(a) Metano

(b) Etano

(c) Propano

(d) Eteno (etileno)

(e) Benceno

◀ FIGURA 3.9
Representación de algunos hidrocarburos.

do grupo *metilo* está unido al átomo de carbono central de la cadena de propano de tres átomos de carbono. El butano y el metilpropano son *isómeros.* Los **isómeros** son moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente ordenación de los átomos en el espacio. Al aumentar la complejidad de las moléculas orgánicas, las posibilidades de isomería aumentan notablemente.

EJEMPLO 3.12 Identificación de isómeros

¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas?

(a) $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$ y $CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$

(b) $CH_3—CH—CH_2—CH_3$ (con $CH_2—CH_3$ unido al CH) y $CH_3—CH—CH_2—CH_2—CH_3$ (con CH_3 unido al CH)

Planteamiento

Los isómeros tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Primero comprobamos si las fórmulas son las mismas. Si las fórmulas no son las mismas, significa que son compuestos diferentes. Si las fórmulas son las mismas *pueden* representar isómeros pero solo si las estructuras son diferentes.

Resolución

(a) La fórmula molecular del primer compuesto es C_7H_{16} y la del segundo compuesto es C_8H_{18}. Las moléculas no son isómeros.

(continúa)

(b) Estas moléculas tienen la misma fórmula, C_6H_{14}, pero difieren en la estructura, son isómeros. La diferencia consiste en que en la primera estructura hay una cadena lateral metilo en el átomo de carbono central de una cadena de cinco carbonos, y en la segunda estructura está en el segundo átomo de carbono.

Conclusión

Los compuestos que se muestran en el apartado **(a)** tienen diferentes fórmulas moleculares y por tanto son claramente compuestos diferentes. Se espera que estos compuestos tengan propiedades muy diferentes. Los compuestos mostrados en el apartado **(b)** tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras moleculares. Son compuestos diferentes y tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, el compuesto que se muestra en la parte izquierda del apartado **(b)** tiene el punto de ebullición ligeramente más alto que el compuesto de la derecha (63 ºC frente a 60 ºC).

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas?

(a) $CH_3C(CH_3)_2(CH_2)_3CH_3$ y $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$

(b) $CH_3—CH(CH_2—CH_2—CH_3)—CH_2—CH_3$ y $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$

```
(b) CH3—CH—CH2—CH3     y   CH3—CH—CH2—CH—CH3
        |                      |       |
        CH2—CH2—CH3            CH3     CH3
```

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas representadas por las siguientes fórmulas estructurales?

```
(a)       CH2—CH2                H2C—CH2
          /     \                 |   |     CH3
        CH       CH              H2C—C     /
       /   \    /   \                / \ CH
    CH3     CH2      CH3            H     |
                                          CH3

(b) CH3        CH3          CH3        H
       \      /                \      /
        C==C                    C==C
       /      \                /      \
      H        H            CH3        CH3
```

3.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la combustión de un hidrocarburo, ¿puede la masa de agua producida exceder la masa de CO_2?

Grupos funcionales

Las cadenas de carbono proporcionan el esqueleto en el que uno o más átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por otros átomos o grupos de átomos. Esto se puede ilustrar con la molécula de alcohol que se encuentra en la cerveza, vino y licores. La molécula es *etanol*, CH_3CH_2OH, en la que uno de los átomos de hidrógeno del etano es sustituido por un grupo —OH (*véase* la Figura 3.10a). El nombre sistemático del etanol se obtiene a partir del nombre del alcano etano, con el final —o sustituido por el sufijo *-ol*. El sufijo *-ol* indica la presencia de un grupo OH en un tipo de moléculas orgánicas denominadas **alcoholes**.

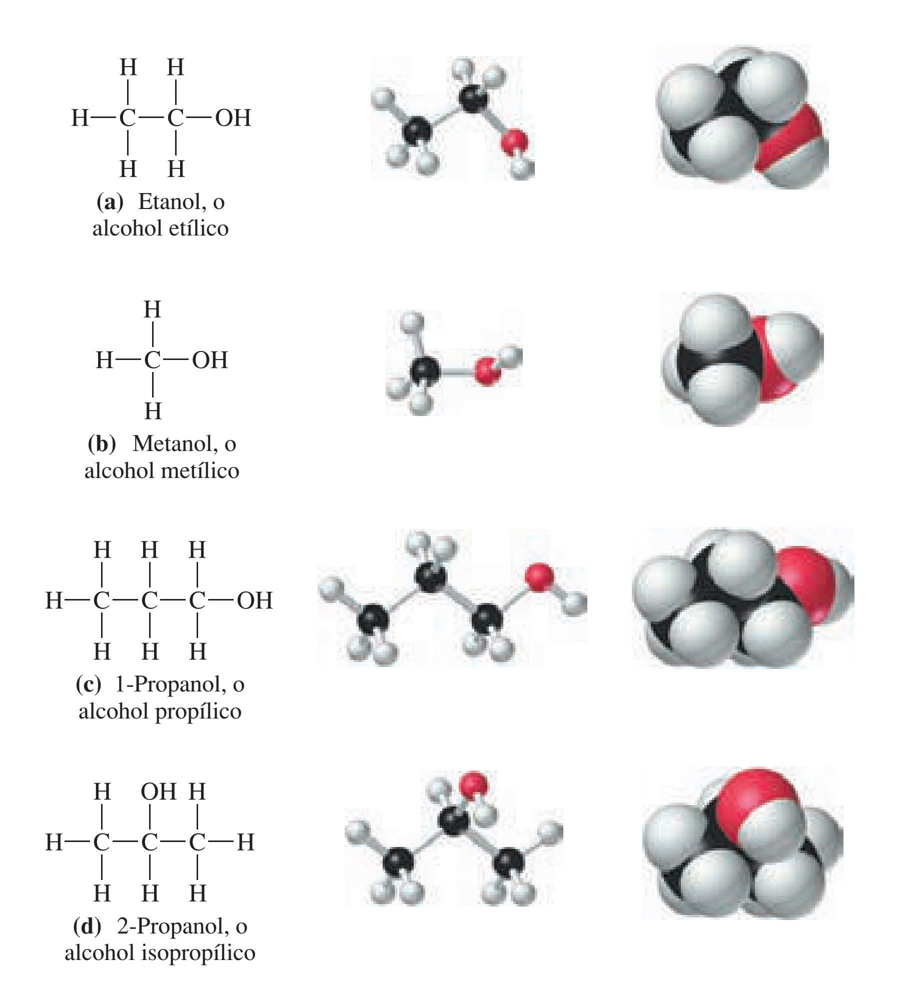
RECUERDE

que los alcoholes son compuestos moleculares con enlaces covalentes en los que los átomos de oxígeno está unidos covalentemente a los átomos de carbono. No son compuestos iónicos que contengan iones hidróxido.

Alcohol etílico es el nombre común del etanol, que también indica la unión del grupo —OH a la cadena hidrocarbonada del etano. Para nombrar la cadena del alcano como grupo, sustituya la terminación *ano* final por *il*, de forma que el etano se transforma en *etil*; alcohol etílico para CH_3CH_2OH. Con frecuencia sucede que el nombre común de un compuesto, en este caso alcohol, proporciona el nombre genérico para una clase completa de compuestos, es decir, todos los alcoholes poseen al menos un grupo —OH.

Otro alcohol frecuente es el *metanol*, o alcohol de madera, cuya fórmula es CH_3OH (*véase* la Figura 3.10b). El nombre común del metanol es alcohol metílico. Es interesante observar que el alcohol de madera es un veneno peligroso, mientras que el alcohol de grano en la cerveza y el vino no tiene riesgo si se consume en cantidades moderadas.

El grupo —OH en los alcoholes es uno de los *grupos funcionales* que se encuentran en los compuestos orgánicos. Los **grupos funcionales** son átomos individuales o grupos ató-


(a) Etanol, o alcohol etílico

(b) Metanol, o alcohol metílico

(c) 1-Propanol, o alcohol propílico

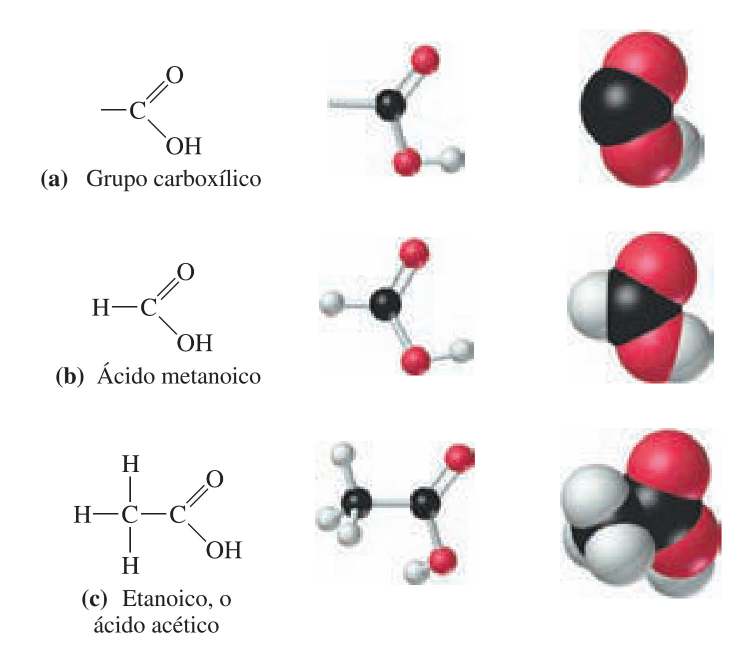
(d) 2-Propanol, o alcohol isopropílico

◀ FIGURA 3.10
Representación de algunos alcoholes.

micos que se unen a las cadenas o anillos carbonados de las moléculas orgánicas y proporcionan a las moléculas sus propiedades características. Los compuestos con el mismo grupo funcional, generalmente tienen propiedades semejantes. El grupo —OH se denomina grupo *hidroxilo*. A continuación se indican solamente algunos grupos funcionales y se tratarán con más detalle en el Capítulo 26.

La presencia de grupos funcionales también aumenta la posibilidad de isómeros. Por ejemplo, solo hay una molécula de propano, C_3H_8. Sin embargo, si se sustituye un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, existen dos posibilidades para el punto de unión: en uno de los átomos de C terminal o en el átomo de C central, lo que conduce a dos isómeros (*véase* la Figura 3.10c, d). El alcohol con el grupo —OH unido al átomo de carbono terminal se denomina habitualmente alcohol propílico, o sistemáticamente 1-propanol; el prefijo 1- indica que el grupo —OH se encuentra en el primero o en el último átomo de C. El alcohol con el grupo —OH unido al átomo de carbono central se denomina habitualmente como alcohol isopropílico, o sistemáticamente, 2- propanol; el prefijo 2- indica que el grupo —OH se encuentra en el segundo átomo de C de la cadena.

Otro grupo funcional importante es el grupo *carboxílico*, —COOH, que aporta propiedades ácidas a la molécula. El átomo de C en el grupo carboxílico se une a los dos átomos de O de dos maneras distintas. Uno de los enlaces es sencillo, por el que se une a un átomo de O que a su vez se une a un átomo de H, y el otro es un doble enlace con un átomo de O únicamente (*véase* la Figura 3.11a). El átomo de hidrógeno *ionizable* o *ácido* en el grupo carboxílico es el que se encuentra unido a un átomo de O. Los compuestos que contienen el grupo carboxilo se denominan **ácidos carboxílicos.** El primer ácido carboxílico procedente de los alcanos es el ácido *metanoico*, HCOOH (*véase* la Figura 3.11b). En el nombre sistemático, *metano* significa un átomo de carbono y la terminación *oico* indica un ácido carboxílico. El nombre común del ácido metanoico es ácido fórmico, procedente de la palabra latina *formica*, que significa «hormiga». Las hormigas cuando pican, inyectan ácido fórmico que es el responsable de la sensación de ardor que acompaña a la picadura.



▶ FIGURA 3.11
El grupo carboxílico y representación de dos ácidos carboxílicos.

El ácido carboxílico más sencillo que contiene dos átomos de carbono es el ácido *etanoico*, más conocido como ácido acético. La fórmula molecular es CH_3COOH y la estructura se muestra en la Figura 3.11(c). El vinagre es una disolución de ácido acético en agua. En los siguientes ejemplos se introduce un nuevo grupo funcional, donde se sustituye uno o más átomos de hidrógeno por átomos de halógeno (F, Cl Br, I). Cuando los halógenos están presentes como grupos funcionales llevan los nombres *fluoro-, cloro-, bromo-, y yodo-* .

EJEMPLO 3.13 Identificación de compuestos orgánicos

Clasifique cada uno de los siguientes compuestos.

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ **(b)** $CH_3CHClCH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

Planteamiento

Examine la fórmula de cada uno de los compuestos para determinar el grupo funcional, si está presente. Considere también si los enlaces carbono-carbono son enlaces sencillos.

Resolución

(a) En este hidrocarburo todos los enlaces carbono-carbono son sencillos. Este compuesto es un alcano.

(b) En esta molécula solo hay enlaces sencillos y se ha sustituido un átomo de H por un átomo de Cl. Este compuesto es un cloroalcano.

(c) La presencia del grupo carboxílico en esta molécula, —COOH, significa que este compuesto es un ácido carboxílico.

(d) La presencia del grupo hidroxilo, —OH, en esta molécula, significa que el compuesto es un alcohol.

Conclusión

Los enlaces, carbono-carbono, especialmente los enlaces carbono-carbono sencillos, son relativamente poco reactivos. Por este motivo los grupos funcionales son los más importantes en la determinación de las propiedades características de los compuestos orgánicos. Veremos otros grupos funcionales y examinaremos los compuestos orgánicos con más detalle en los Capítulos 26 y 27.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué tipo de moléculas corresponde a las siguientes fórmulas?

(a) $CH_3CH_2CH_3$ **(b)** $ClCH_2CH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CHCHCH_3$

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué tipo de moléculas corresponde a estas fórmulas?

(a) $CH_3CH(OH)CH_3$ **(b)** $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$

(c) $CH_2ClCH_2CO_2H$ **(d)** $BrCHCHCH_3$

EJEMPLO 3.14 Nomenclatura de compuestos orgánicos

Nombre los siguientes compuestos.

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ **(b)** $CH_3CHFCH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

Planteamiento

Primero, determine el tipo de compuesto. Después, cuente el número de átomos de carbono y seleccione la raiz (o prefijo) apropiado a partir de la Tabla 3.7 para formar el nombre. Si el compuesto es un alcohol, cambie el final *-o* del nombre por *-ol*; si es un ácido carboxílico, cambie el final *-o* por *-oico*.

Resolución

(a) La estructura es la de un alcano con una cadena de cinco carbonos, por lo que el compuesto es el pentano.

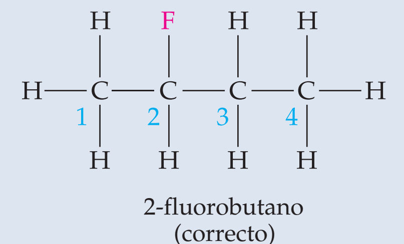
(b) La estructura es la de una molécula de fluoroalcano con el átomo de F en el *segundo* átomo de C de una cadena de cuatro carbonos. El compuesto se denomina 2-fluorobutano.

(c) En esta estructura la cadena es de tres átomos de C incluyendo el átomo de carbono final de un grupo carboxílico. El compuesto es al ácido propanoico.

(d) La estructura es la de un alcohol con el grupo hidroxilo en el *tercer* átomo de C de una cadena de cinco carbonos El compuesto se denomina 3-pentanol.

Conclusión

Al nombrar el compuesto del apartado **(b)** establecimos que el átomo de F estaba enlazado al segundo átomo de C en una cadena de cuatro carbonos. Hay algo de ambigüedad en esa descripción, porque, como se ilustra a continuación, podemos numerar los átomos de carbono de dos maneras diferentes.



2-fluorobutano
(correcto)

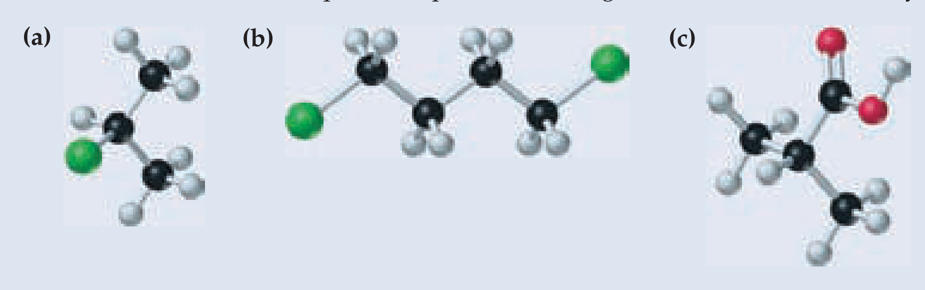
H F H H
H—C—C—C—C—
4 3 2 1
H H H H

3-fluorobutano
(incorrecto)

Por convenio, siempre numeramos los átomos de carbono de forma que a la posición del grupo funcional se le asigna el número más bajo posible. Así, el nombre correcto es 2-fluorobutano.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Nombre los siguientes compuestos: **(a)** $CH_3CH(OH)CH_3$; **(b)** $ICH_2CH_2CH_3$; **(c)** $CH_3CH(CH_3)CH_2CO_2H$; **(d)** CH_3CHCH_2.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Nombre las moléculas que corresponden a los siguientes modelos de bolas y barras.



EJEMPLO 3.15 Fórmulas estructurales a partir de los nombres de los compuestos orgánicos

Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** butano, **(b)** ácido butanoico, **(c)** 1-cloropentano, **(d)** 1-hexanol.

Planteamiento

Primero, identifique el número de átomos de carbono en la cadena, y después, si hay un grupo funcional, determine el tipo y posición.

Resolución

(a) La raiz *but-* indica una estructura con una cadena de cuatro carbonos y el sufijo *-ano* indica un alcano. No se indican grupos funcionales, por tanto la fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_2CH_3$.

(b) La terminación *-oico* indica que el átomo de carbono final de la cadena de cuatro carbonos es parte de un grupo carboxílico. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_2COOH$.

(c) El prefijo *cloro-* indica la sustitución de un átomo de H por un átomo de cloro y el número 1 indica que se encuentra en el primer átomo de C de la cadena carbonada. La palabra raiz *pent-* significa que la cadena tiene cinco átomos de C. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_3CH_2Cl$.

(d) El sufijo *-ol* indica la presencia del grupo hidroxilo en lugar de un átomo de H y el prefijo 1 indica que se encuentra en el primer átomo de C de la cadena. La raiz *hex-* significa que la cadena carbonada tiene seis átomos de C. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$.

Conclusión

En resumen, para obtener una fórmula estructural a partir del nombre, descomponga el nombre en sus componentes. Raíz, prefijo y sufijo. Estos tres componentes proporcionan la información sobre la estructura de la molécula.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** pentano, **(b)** ácido etanoico, **(c)** 1-yodooctano, **(d)** 1-pentanol.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la fórmula de líneas y ángulos para los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** propeno, **(b)** 1-heptanol, **(c)** ácido cloroacético, **(d)** ácido hexanoico.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Para acceder a una discusión sobre el uso de la espectrometría de masas como procedimiento para establecer las fórmulas moleculares y estructurales, vaya al apartado «Atención a…» (Focus On, en ingles) del Capítulo 3 titulado «Espectrometría de masas: determinación de fórmulas moleculares y estructurales», en la página web de MasteringChemistry.

Resumen

3.1 Tipos de compuestos químicos y sus fórmulas Los dos tipos principales de compuestos químicos son **compuestos moleculares** y **compuestos iónicos**. La unidad fundamental de un compuesto molecular es una molécula y la de un compuesto iónico es una **unidad fórmula**. Una unidad fórmula es el agrupamiento más pequeño de iones con carga positiva, llamados **cationes**, y iones con carga negativa, llamados **aniones**, que es eléctricamente neutro. Una **fórmula química** es una representación simbólica de un compuesto que puede escribirse de varias formas (*véase* la Figura 3.1). Si la fórmula tiene los subíndices enteros más pequeños posibles es una **fórmula empírica**; si la fórmula representa una molécula real una **fórmula molecular**; y si la fórmula muestra cómo se unen los átomos individuales dentro de las moléculas, es una **fórmula estructural**. Las fórmulas estructurales abreviadas, denominadas fórmulas estructurales condensadas, se usan con frecuencia para moléculas orgánicas. También se utilizan con moléculas orgánicas las **fórmulas de ángulos y líneas** en las que se muestran todas las líneas de enlace excepto las que unen los átomos de C e H y en las que los símbolos C y H se omiten normalmente. Los tamaños y las posiciones relativas de los átomos en las moléculas pueden representarse por modelos moleculares de bolas y barras y modelos compactos.

3.2 El concepto de mol y los compuestos químicos En esta sección, el concepto de masa atómica se amplía a **masa molecular**, la masa de una molécula de un compuesto molecular, en unidades de masa atómica, y la **masa fórmula**, la masa de una unidad fórmula de un compuesto iónico, en unidades de masa atómica. Asímismo, el concepto de constante de Avogadro y el mol se aplica ahora a los compuestos, especialmente en aplicaciones cuantitativas que impliquen la masa de un mol de compuesto, la **masa molar** *M*. Para algunos elementos podemos distinguir entre un mol de moléculas, por ejemplo P_4, y un mol de átomos, es decir, P.

3.3 Composición de los compuestos químicos La composición centesimal de un compuesto puede establecerse a partir de su fórmula (ecuación 3.1). A la inversa, una fórmula química puede deducirse a partir de la composición centesimal determinada experimentalmente. Para los compuestos orgánicos, esto suele implicar el análisis de los productos de la combustión (*véase* la Figura 3.6). Las fórmulas determinadas a partir de datos experimentales de la composición centesimal son fórmulas empíricas, las fórmulas más sencillas que pueden escribirse. Las fórmulas moleculares pueden relacionarse con las fórmulas empíricas cuando están disponibles las masas moleculares determinadas experimentalmente.

3.4 Estados de oxidación: Un instrumento útil para describir los compuestos químicos El **estado de oxidación** de un átomo está bastante relacionado, con el número de electrones implicados en la formación de un enlace entre ese átomo y otro átomo. Los estados de oxidación se expresan mediante números asignados de acuerdo a un conjunto de reglas (*véase* Tabla 3.2). El concepto de estado de oxidación tiene varios usos, uno de los cuales es ayudar a nombrar los compuestos químicos y a escribir las fórmulas químicas.

3.5 Nomenclatura de los compuestos orgánicos e inorgánicos La nomenclatura, es la **asignación de nombres** a las fórmulas de los compuestos químicos y es una actividad importante en química. El tema se introduce en esta sección y se aplica en dos amplias categorías: (1) **compuestos orgánicos**, que son compuestos formados por carbono e hidrógeno, con frecuencia con otros pocos elementos, como oxígeno y nitrógeno; y (2) **compuestos inorgánicos**, un grupo que incluye el resto del los compuestos químicos. El tema de la nomenclatura se extiende en otros contextos a lo largo de todo el texto.

3.6 Nombres y fórmulas de los compuestos inorgánicos En esta sección sobre la nomenclatura de los compuestos inorgánicos, primero se consideran los nombres y fórmulas de los **compuestos binarios,** formados por dos elementos. En la Tabla 3.3 se muestran los nombres y símbolos de algunos iones sencillos y en la Tabla 3.4 los nombres de algunos compuestos binarios moleculares típicos. También se muestran algunos iones comunes que contienen dos o más átomos, **iones poliatómicos**, y los compuestos iónicos típicos que los contienen (*véase* la Tabla 3.5). La nomenclatura de los ácidos binarios se relaciona con los nombres de los correspondientes compuestos binarios hidrogenados. Si embargo, la mayoría de los ácidos son **compuestos ternarios**; contienen tres elementos, hidrógeno y otros dos nometales. Normalmente, uno de los elementos en los ácidos ternarios es el oxígeno, que da lugar al nombre de **oxoácidos**. Los aniones poliatómicos derivados de los ácidos oxácidos son **oxoaniones**. La expresión 3.3 muestra un esquema que relaciona los nombres y fórmulas de los oxoaniones y en la Tabla 3.6 se resume la nomenclatura de los oxoácidos y sus sales. En esta sección también se describen los **hidratos,** compuestos iónicos que tienen números fijos de moléculas de agua asociadas con sus unidades fórmula.

3.7 Nombres y fórmulas de los compuestos orgánicos Los compuestos orgánicos se basan en elemento carbono. Los **hidrocarburos** contienen solo carbono e hidrógeno (*véase* la Figura 3.9). Las moléculas de los **alcanos** contienen solo enlaces sencillos, y los alquenos contienen al menos un doble enlace. Un fenómeno común encontrado en los compuestos orgánicos es la isomería, la existencia de diferentes compuestos, llamados **isómeros**, que tiene idénticas fórmulas moleculares pero diferentes fórmulas estructurales. Los **grupos funcionales** confieren propiedades características a las moléculas orgánicas cuando se sustituyen átomos de H de las cadenas de carbono o anillos. El grupo hidroxilo —OH está presente en los **alcoholes** (*véase* la Figura 3.10) y el grupo carboxílico —COOH, en los **ácidos carboxílicos** (*véase* la Figura 3.11).

Ejemplo de recapitulación

Las moléculas de un ácido dicarboxílico tienen *dos* grupos carboxilo (—COOH). Una muestra de 2,250 g de un ácido dicarboxílico se quema con exceso de oxígeno y produce 4,548 g de CO_2 y 1,629 g de H_2O. En otro experimento, se encontró que la masa molecular del ácido es 174 u. A partir de estos datos, ¿qué se puede deducir sobre la fórmula estructural de este ácido?

Planteamiento

Nuestro método requiere varias etapas: (1) Utilice los datos del análisis de los productos de la combustión del compuesto para determinar su composición centesimal (como en el Ejemplo 3.6). (2) Determine la fórmula empírica a partir de la composición centesimal (como en el Ejemplo 3.5). (3) Obtenga la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica y la masa molecular. (4) Determine la forma en que podrían estar unidos en el ácido dicarboxílico los átomos de C, H y O representados en la fórmula molecular. Utilice las masas molares, al menos con una cifra significativa más que en las masas medidas; almacene los resultados intermedios en su calculadora sin redondear.

Resolución

1. *Determine la composición centesimal.* Calcule la masa de H en 1,629 g de H_2O

$$? \text{ g H} = 1{,}629 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18{,}015 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{1{,}0079 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0{,}1823 \text{ g H}$$

y después el porcentaje en masa de H en la muestra de 2,250 g de ácido dicarboxílico,

$$\% \text{ H} = \frac{0{,}1823 \text{ g H}}{2{,}250 \text{ g compd.}} \times 100\% = 8{,}102\% \text{ H}$$

Calcule también la masa de C en 4,548 g de CO_2:

$$? \text{ g C} = 4{,}548 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO^2}{44{,}010 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \times \frac{12{,}011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 1{,}241 \text{ g C}$$

seguido por el porcentaje en masa del C en la muestra de 2,250 g de ácido dicarboxílico

$$\% \text{ C} = \frac{1{,}241 \text{ g C}}{2{,}250 \text{ g compd.}} \times 100\% = 55{,}16\% \text{ C}$$

El porcentaje del O en el compuesto se calcula por diferencia:

$$\% \text{ O} = 100{,}00\% - 55{,}16\% \text{ C} - 8{,}102\% \text{ H} = 36{,}74\% \text{ O}$$

2. *Obtenga la fórmula empírica a partir de la composición centesimal.* Las masas de los elementos en 100,0 g del compuesto son:

55,16 g C   8,102 g H   36,74 g O

El número de moles de cada elemento en 100,0 g de compuesto es:

$$55{,}16 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}011 \text{ g C}} = 4{,}592 \text{ mol C}$$

$$8{,}102 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1{,}0079 \text{ g H}} = 8{,}038 \text{ mol H}$$

$$36{,}74 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 2{,}296 \text{ mol O}$$

La fórmula de prueba, basada en estos números es:

$$C_{4,593}H_{8,038}O_{2,296}$$

Divida todos lo subíndices por 2,296 y se obtiene:

$$C_2H_{3,50}O$$

Multiplique todos los subíndices por dos para obtener la fórmula empírica:

$$C_4H_7O_2$$

y después determine la masa de la fórmula empírica:

$$(4 \times 12{,}0107 \text{ u}) + (7 \times 1{,}00794 \text{ u}) + (2 \times 15{,}9994 \text{ u}) = 87{,}0972 \text{ u}$$

3. *Obtenga la fórmula molecular*. La masa molecular determinada experimentalmente es 174 u, exactamente dos veces la masa de la fórmula empírica. La fórmula molecular es:

$$C_8H_{14}O_4$$

4. *Una los átomos de* $C_8H_{14}O_4$ en *una fórmula estructural posible.* El ácido dicarboxílico debe contener dos grupos —COOH. Estos grupos contienen dos átomos de C y dos átomos de H y los cuatro átomos de O. El resto de la estructura es C_6H_{12}. La forma más sencilla es ordenar los seis —CH_2 en una cadena de seis carbonos y unir los grupos —COOH en los dos extremos de la cadena.

$$HOOC—CH_2(CH_2)_4CH_2—COOH$$

Sin embargo, hay otras posibilidades con cadenas más cortas y ramificaciones, por ejemplo,

```
                CH3
                |
HOOC—CH2—C—CH2—CH2—COOH
                |
                CH3
```

Conclusión

Hemos encontrado una fórmula estructural posible pero hay otras muchas posibilidades. Por ejemplo, los tres siguientes isómeros tienen una cadena de siete carbonos con un grupo metilo (—CH_3) que sustituye a un átomo de H en la cadena.

$HOOCCHCH_3(CH_2)_4COOH$; $HOOCCH_2CHCH_3(CH_2)_3COOH$; $HOOC(CH_2)_2CHCH_3(CH_2)_2COOH$

Concluyendo, no se puede identificar un isómero concreto con los datos dados.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 2,4917 g de un hidrato sólido desconocido se calentó para eliminar toda el agua de hidratación. El sólido resultante pesó 1,8558 g y fue analizado encontrándose que tenía 27,74% Mg, 23,57% P y 48.69% O, en masa. ¿Cuál es la fórmula y el nombre del hidrato sólido desconocido?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se analizó un hidrato sólido desconocido y se encontró que tenía 17,15% Cu, 19,14% Cl y 60,45% O, en masa; el resto era hidrógeno. ¿Cuáles son los estados de oxidación del cobre y el cloro en este compuesto? ¿Cuál es el nombre de este compuesto?

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Representación de moléculas

1. Indique las fórmulas moleculares para las moléculas cuyos modelos de bolas y barras se muestran a continuación. Utilice el esquema de colores de la Figura 3.3.

(a)

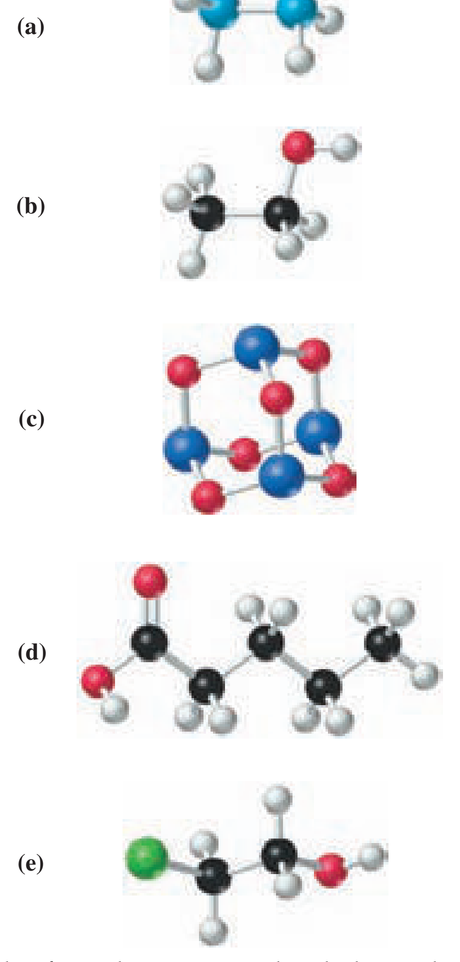
(b)

(c)

(d)

(e)

2. Indique las fórmulas moleculares para las moléculas cuyos modelos de bolas y barras se muestran a continuación. Utilice el esquema de colores de la Figura 3.3.



3. Indique las fórmulas estructurales de las moléculas del Ejercicio 1 (**b**), (**d**) y (**e**).
4. Indique las fórmulas estructurales de las moléculas del Ejercicio 2 (**b**), (**d**) y (**e**).

La constante de Avogadro y el mol

5. Calcule el número total de
(a) átomos en una molécula de trinitrotolueno (TNT) $CH_3C_6H_2(NO2)_3$.
(b) átomos en 0,00102 mol $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$.
(c) átomos de F en 12,15 mol $C_2HBrClF_3$.

6. Determine la *masa*, en gramos, de
(a) 7,34 mol N_2O_4.
(b) $3{,}16 \times 10^{24}$ O2 moléculas.
(c) 18,6 mol $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$.
(d) $4{,}18 \times 10^{24}$ moléculas de $C_2H_4(OH)_2$.

7. El aminoácido metionina, que es esencial en la dieta humana tiene la fórmula molecular $C_5H_{11}NO_2S$. Determine
(a) su masa molecular.
(b) el número de moles de átomos de H por mol de metionina.
(c) el número de gramos de C por mol de metionina.
(d) el número de átomos de C en 9,07 mol de metionina.

8. Calcule el número de moles de Br_2 en una muestra formada por **(a)** $8{,}08 \times 10^{22}$ moléculas de Br_2. **(b)** $2{,}17 \times 10^{24}$ átomos de Br. **(c)** 11,3 kg de bromo. **(d)** 2,65 L de bromo líquido ($d = 3{,}10$ g/mL).

9. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de las siguientes cantidades tiene un mayor número de átomos de N: (a) 50,0 g de N_2O. **(b)** 17,0 g de NH_3. **(c)** 150 mL de piridina líquida, C_5H_5N (d = 0,983 g/mL). **(d)** 1,0 mol de N_2.

10. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes cantidades tiene el mayor número de átomos de S: **(a)** 0,12 mol de azufre sólido, S_8; **(b)** 0,50 mol de S_2O gaseoso; **(c)** 65 g de SO_2 gaseoso; **(d)** 75 mL de tiofeno líquido, C_4H_4S ($d = 1{,}064$ g/mL).

11. Calcule la cantidad en *moles* de
(a) N_2O_4 en una muestra de 115 g.
(b) átomos de N en una muestra de 43,5 g de $Mg(NO_3)_2$.
(c) átomos de N en una muestra de $C_7H_5(NO_2)_3$ que tiene el mismo número de átomos de O que 12,4 g de $C_6H_{12}O_6$.

12. Calcule la *masa*, en gramos, de
(a) $6{,}25 \times 10^{-2}$ mol de P_4.
(b) $4{,}03 \times 10^{24}$ moléculas de ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$.
(c) una cantidad del aminoácido lisina, $C_6H_{14}N_2O_2$, que contiene 3,03 mol de átomos de N.

13. El contenido de hemoglobina en la sangre es aproximadamente 15,5 g /100 mL de sangre. La masa molar de la hemoglobina es aproximadamente 64 500 g/mol, y hay cuatro átomos de hierro (Fe) en una molécula de hemoglobina. ¿Cuántos átomos de Fe hay aproximadamente en los 6 L de sangre de un adulto medio?

14. En el fósforo blanco, los átomos de P se unen formando moléculas P_4 (*véase* la Figura 3.5). Normalmente se encuentra en forma cilíndrica, como la tiza, y su densidad es 1,823 g/cm^3. Determine, para un cilindro de fósforo blanco de 6,50 cm de largo y 1,22 cm de diámetro **(a)** el número de moles de P_4 **(b)** el número total de átomos de P.

Fórmulas químicas

15. Explique cuál o cuales de las siguientes afirmaciones son correctas en relación a la glucosa o azúcar en sangre, $C_6H_{12}O_6$.
(a) Los porcentajes en masa de C y O son los mismos que en el CO.
(b) La razón de átomos de C, H, y O, es la misma que en la dihidroxiacetona, $(CH_2OH)_2CO$.
(c) Las proporciones en masa, de C y O son iguales.
(d) El porcentaje en masa más alto es el de H.

16. Explique cuál o cuales de las siguientes proposiciones son correctas para el ácido ascórbico, $C_6H_8O_2$, un inhibidor de hongos y moho.
(a) Tiene una relación de masas C:H:O de 3:4:1.
(b) Tiene la misma composición centesimal en masa que la acroleína, un herbicida acuático, C_3H_4O.
(c) Tiene la misma fórmula empírica que el aspidinol, $C_{12}H_{16}O_4$, una droga utilizada para matar gusanos parásitos.
(d) El número de átomos de H es cuatro veces el de átomos de O, pero la masa de O es cuatro veces la de H.

17. Para el mineral torbenita, $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$, determine
(a) el número total de átomos en una fórmula unidad.
(b) la razón, en número, de átomos de H a átomos de O.
(c) la razón, en masa, de Cu a P.
(d) el elemento con mayor porcentaje en masa.
(e) la masa de mineral que contenga 1,00 g de P.

18. Para el compuesto $Ge[S(CH_2)_4CH_3]_4$, determine
(a) el número total de átomos en una fórmula unidad.
(b) la razón, en número, de átomos de C a átomos de H.
(c) la razón, en masa, de Ge a S.
(d) el número de gramos de S en 1 mol de compuesto.
(e) el número de átomos de C en 33,10 g de compuesto.

Composición centesimal de los compuestos

19. Determine el porcentaje en masa del H en el hidrocarburo decano, $C_{10}H_{22}$.

20. Determine el porcentaje en masa del O en el mineral malaquita, $Cu_2(OH)_2CO_3$.

21. Determine el porcentaje en masa del H en el hidrocarburo isoctano, $C(CH_3)_3CH_2CH(CH_3)_2$.

22. Determine el porcentaje en masa de H_2O en el hidrato $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$.

23. Determine el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en la quinina, droga contra la malaria, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

24. Determine el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en el fungicida oleato de cobre(II), $Cu(C_{18}H_{33}O_2)_2$.

25. Determine el porcentaje en masa del elemento indicado
(a) Pb en el tetraetilplomo, $Pb(C_2H_5)_4$, ampliamente utilizado en el pasado como aditivo de gasolina para impedir el golpeteo del motor.
(b) Fe en el azul de Prusia, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, un pigmento utilizado en pinturas y tintas de impresión.
(c) Mg en la clorofila, $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$, el pigmento verde de las células de las plantas.

26. Los siguientes minerales son piedras preciosas o semipreciosas. Determine el porcentaje en masa del elemento indicado.
   (a) Zr en el zircón, $ZrSiO_4$.
   (b) Be en el berilo (esmeralda), $Be_3Al_2Si_6O_{18}$.
   (c) Fe en el almandino (granate), $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$.
   (d) S en la lazurita (lapislázuli), $Na_4SSi_3Al_3O_{12}$.

27. *Sin hacer cálculos detallados*, clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de porcentaje en masa de Cr, y justifique su respuesta: CrO, Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3.

28. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de los siguientes compuestos tiene mayor porcentaje en masa de azufre: SO_2, S_2Cl_2, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, o CH_3CH_2SH.

Fórmulas químicas a partir de la composición centesimal

29. Dos óxidos de azufre tienen masas moleculares casi idénticas. Uno de ellos tiene 40,05 por ciento de S. ¿Cuáles son las fórmulas posibles más sencillas para los dos óxidos?

30. Un óxido de cromo utilizado en cromados tiene una masa fórmula de 100,0 u y contiene *cuatro* átomos por unidad fórmula. Establezca la fórmula de este compuesto, *con un mínimo de cálculo.*

31. El dietilénglicol utilizado como anticongelante en aviación, es un compuesto de carbono, hidrógeno, y oxígeno con 45,27 por ciento de C y 9,50 por ciento de H, en masa. ¿Cuál es su fórmula empírica?

32. El glutamato de monosodio se utiliza para realzar el sabor de los alimentos, tiene la composición, 13,6 por ciento en masa de Na, 35,5 por ciento en masa de C, 4,8 por ciento en masa de H, 8,3 por ciento en masa de N, 37,8 por ciento en masa de O. ¿Cuál es la fórmula empírica del glutamato de monosodio?

33. Determine la fórmula empírica de **(a)** el raticida warfarina, que contiene 74,01 por ciento en masa de C, 5,23 por ciento en masa de H, y 20,76 por ciento en masa de O; **(b)** el bactericida sulfametiazol, que contiene 39,98 por ciento en masa de C, 3,73 por ciento en masa de H, 20,73 por ciento en masa de N, 11,84 por ciento en masa de O y 23,72 por ciento en masa de S.

34. Calcule la fórmula empírica de **(a)** benzo-[α]*pireno*, un posible carcinógeno encontrado en el humo de los cigarrillos, que contiene 95,21 por ciento en masa de C y 4,79 por ciento en masa de H; **(b)** hexaclorofeno, utilizado en jabones bactericidas, que contiene 38,37 por ciento en masa de C, 1,49 por ciento en masa de H, 52,28 por ciento en masa de Cl y 7,86 por ciento en masa de O.

35. Un compuesto formado por carbono e hidrógeno, contiene 93,34 por ciento en masa de C y 5,66 por ciento en masa de H. Se ha encontrado que la masa molecular del compuesto es 178 u. ¿Cuál es la fórmula molecular?

36. El selenio es un elemento utilizado en la fabricación de células fotoeléctricas y dispositivos de energía solar, que forma dos óxidos. Uno de ellos tiene 28,8 por ciento en masa de O, y el otro, 37,8 por ciento. ¿Cuáles son las fórmulas de estos óxidos? Proponga nombres aceptables para ellos.

37. El índigo, el colorante azul de los pantalones vaqueros, tiene una composición centesimal, en masa, de 73,27 por ciento de C, 3,84 por ciento de H, 10,68 por ciento de N y el resto es oxígeno. Su masa molecular es 262,3 u. ¿Cuál es la fórmula molecular del índigo?

38. La adenina, un componente de los ácidos nucleicos, tiene la siguiente composición porcentual: 44,45 por ciento de C, 3,73 por ciento de H, 51,82 por ciento de N. Su masa molecular es 135,14 u. ¿Cuál es su fórmula molecular?

39. El elemento X forma el cloruro XCl_4 que tiene el 75,0 por ciento de Cl en masa. ¿Cuál es el elemento X?

40. El elemento X forma el compuesto $XOCl_2$ que contiene 59,6 por ciento de Cl. ¿Cuál es el elemento X?

41. La clorofila contiene 2,72 por ciento, en masa, de Mg. Suponiendo que hay un átomo de Mg por molécula de clorofila, ¿cuál es la masa molecular de la clorofila?

42. Se sabe que dos compuestos de Cl y X tienen las siguientes masas moleculares y porcentajes de cloro, en masa: 137 u; 77,5 por ciento de Cl; 208 u; 85,1 por ciento de Cl. ¿Cuál es el elemento X? ¿Cuál es la fórmula de cada compuesto?

Análisis de los productos de la combustión

43. En el análisis de los productos de la combustión de una muestra de 0,1888 g de un hidrocarburo se producen 0,6260 g de CO_2 y 0,1602 g de H_2O. Su masa molecular es 106 u. Determine:
   (a) la composición centesimal en masa para este hidrocarburo.
   (b) su fórmula empírica.
   (c) su fórmula molecular.

44. El *para*-cresol (*p*-cresol) se utiliza como desinfectante y en la fabricación de herbicidas. En el análisis de los productos de la combustión de una muestra de 0,4039 g de este compuesto de carbono, hidrógeno, y oxígeno se producen 1,1518 g de CO_2 y 0,2694 g de H_2O. Su masa molecular es 108,1 u. Calcule: **(a)** la composición centesimal en masa del *p*-cresol; **(b)** su fórmula empírica; **(c)** su fórmula molecular.

45. La dimetilhidracina es un compuesto formado por carbono, hidrógeno, y nitrógeno utilizado como combustible de cohetes. Cuando se quema por completo, una muestra de 0,312 g se producen 0,458 g de CO_2 y 0,374 g de H_2O. El contenido de nitrógeno de una muestra de 0,486 g se convierte en 0,226 g de N_2. ¿Cuál es la fórmula empírica de la dimetilhidracina?

46. El tiofeno es un disolvente orgánico formado por carbono, hidrógeno, y azufre que produce CO_2, H_2O y SO_2 cuando se quema en exceso de oxígeno. Cuando se somete al análisis de los productos de la combustión, una muestra de 1,3020 g de tiofeno se producen 2,2724 g de CO_2, 0,5575 g de H_2O y 0,9915 g de SO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del tiofeno?

47. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de los siguientes compuestos produce, en la combustión, la *mayor* masa de CO_2 cuando se quema por completo 1,00 mol del compuesto CH_4, C_2H_5OH, $C_{10}H_8$, C_6H_5OH.

48. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de los siguientes compuestos produce en la combustión, la *mayor* masa de

H_2O, cuando se quema 1,00 g del compuesto en exceso de oxígeno: CH_4, C_2H_5OH, $C_{10}H_8$, C_6H_5OH.

49. Una muestra de 1,562 g del alcohol $CH_3CHOHCH_2CH_3$ se quema en exceso de oxígeno. ¿Qué masa de CO_2 y de H_2O se podría obtener?

50. El etilmercaptano líquido, C_2H_6S, tiene una densidad de 0,84 g/mL. Suponiendo que la combustión de este compuesto produce solamente CO_2, H_2O y SO_2, ¿Qué masa de cada uno de los tres compuestos podría obtenerse en la combustión de 3,15 mL de etilmercaptano?

Estados de oxidación

51. Indique el estado de oxidación del elemento subrayado en **(a)** $\underline{C}H_4$; **(b)** $\underline{S}F_4$; **(c)** $Na_2\underline{O}_2$; **(d)** $\underline{C}_2H_3O_2^-$; **(e)** $\underline{Fe}O_4^{2-}$.

52. Indique el estado de oxidación del S en cada uno de los siguientes iones: **(a)** SO_3^{2-}; **(b)** $S_2O_3^{2-}$; **(c)** $S_2O_8^{2-}$; **(d)** HSO_4^-; **(e)** $S_4O_6^{2-}$.

53. El cromo forma tres óxidos principales. Escriba las fórmulas adecuadas para estos compuestos en los que los estados de oxidación del Cr son: +3, +4 y +6 respectivamente.

54. El nitrógeno forma cinco óxidos en los que su estado de oxidación es: +1, +2, +3, +4, y +5 respectivamente. Escriba las fórmulas adecuadas para estos compuestos.

55. El oxígeno, en muchos de sus compuestos tiene un estado de oxidación de −2 pero sin embargo hay excepciones. ¿Cuál es el estado de oxidación del oxígeno en cada uno de los siguientes compuestos? **(a)** OF_2; **(b)** O_2F_2; **(c)** CsO_2; **(d)** BaO_2.

56. Los estados de oxidación del hidrógeno y oxígeno en sus compuestos son normalmente +1 y −2, respectivamente. Los siguientes casos sirven para recordarnos que hay excepciones. ¿Cuáles son los estados de oxidación de los átomos en cada un de los siguientes compuestos? **(a)** MgH_2; **(b)** CsO_3; **(c)** HOF; **(d)** $NaAlH_4$.

Nomenclatura

57. Nombre los compuestos **(a)** SrO; **(b)** ZnS; **(c)** K_2CrO_4; **(d)** Cs_2SO_4; **(e)** Cr_2O_3; **(f)** $Fe_2(SO_4)_3$; **(g)** $Mg(HCO_3)_2$; **(h)** $(NH_4)_2HPO_4$; **(i)** $Ca(HSO_3)_2$; **(j)** $Cu(OH)_2$; **(k)** HNO_3; **(l)** $KClO_4$; **(m)** $HBrO_3$; **(n)** H_3PO_3.

58. Nombre los compuestos **(a)** $Ba(NO_3)_2$; **(b)** HNO_2; **(c)** CrO_2; **(d)** KIO_3; **(e)** LiCN; **(f)** KIO; **(g)** $Fe(OH_2)$; **(h)** $Ca(H_2PO_4)_2$; **(i)** H_3PO_4; **(j)** $NaHSO_4$; **(k)** $Na_2Cr_2O_7$; **(l)** $NH_4C_2H_3O_2$; **(m)** MgC_2O_4; **(n)** $Na_2C_2O_4$.

59. Asigne los nombres adecuados a los compuestos **(a)** CS_2; **(b)** SiF_4; **(c)** ClF_5; **(d)** N_2O_5; **(e)** SF_6; **(f)** I_2Cl_6.

60. Asigne los nombres adecuados a los compuestos **(a)** ICl; **(b)** ClF_3; **(c)** SF_4; **(d)** BrF_5; **(e)** N_2O_4; **(f)** S_4N_4.

61. Escriba las fórmulas de los compuestos **(a)** sulfato de aluminio; **(b)** dicromato de amonio; **(c)** tetrafluoruro de silicio; **(d)** óxido de hierro(III); **(e)** disulfuro de tricarbono; **(f)** nitrato de cobalto(II); **(g)** nitrito de estroncio; **(h)** ácido bromhídrico; **(i)** ácido iódico; **(j)** trifluoruro dicloruro de fósforo.

62. Escriba las fórmulas de los compuestos **(a)** perclorato de magnesio; **(b)** acetato de plomo(II); **(c)** óxido de estaño(IV); **(d)** ácido iodhídrico; **(e)** ácido cloroso; **(f)** hidrógeno sulfito de sodio; **(g)** dihidrógeno fosfato de calcio; **(h)** fosfato de aluminio; **(i)** tetróxido de dinitrógeno; **(j)** dicloruro de diazufre.

63. Escriba una fórmula para **(a)** el cloruro de titanio donde el EO del Ti sea +4; **(b)** el sulfato de hierro donde el EO del Fe sea +3; **(c)** un óxido de cloro con Cl en el EO +7; **(d)** un oxoanión de azufre en el que el EO aparente del S es +7 y la carga iónica, 2−.

64. Escriba una fórmula para **(a)** un óxido de nitrógeno con N en el EO +5; **(b)** un oxoácido de nitrógeno con N en el EO +3; **(c)** un óxido de carbono en el que el EO aparente del C es +4/3; **(d)** un oxoanión que contiene azufre en el que el EO aparente del S es +2,5 y la carga iónica 2−.

65. Nombre los ácidos: **(a)** $HClO_2$; **(b)** H_2SO_3; **(c)** H_2Se; **(d)** HNO_2.

66. Proporcione la fórmula de los ácidos: **(a)** ácido fluorhídrico; **(b)** ácido nítrico; **(c)** ácido fosforoso; **(d)** ácido sulfúrico.

67. Nombre lo siguientes compuestos y especifique cuáles son fundamentalmente iónicos: **(a)** OF_2; **(b)** XeF_2; **(c)** $CuSO_3$; **(d)** (NH4)2HPO4.

68. Nombre los siguientes compuestos y especifique cuáles son fundamentalmente iónicos: **(a)** KNO_2; **(b)** BrF_3; **(c)** S_2Cl_2; **(d)** $Mg(ClO)_2$; **(e)** Cl_2O.

Hidratos

69. *Sin realizar cálculos detallados*, indique cuál de los siguientes hidratos tiene el mayor porcentaje en masa de H_2O: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, y $LiC_2H_3O_2 \cdot 2\ H_2O$.

70. *Sin realizar cálculos detallados*, determine el hidrato de Na_2SO_3 que contiene casi exactamente 50 por ciento en masa de H_2O.

71. El $CuSO_4$ anhidro se puede utilizar para secar líquidos en los que sea insoluble. El $CuSO_4$ se convierte en $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, que puede filtrarse y separarse del líquido. ¿Cuál es la masa mínima de $CuSO_4$ anhidro necesaria para eliminar 12,6 g de H_2O de un depósito de gasolina?

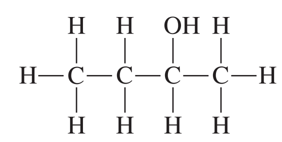
72. El sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4, absorbe vapor de agua y se convierte en el deca hidrato, $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$. ¿Cuánto aumentará la masa de 24,05 g de Na_2SO_4 anhidro si se convierte completamente en el decahidrato?

73. La composición de un cierto hidrato es la siguiente: 20,3 por ciento en masa de Cu, 8,95 por ciento en masa de silicio, 36,3 por ciento en masa de F, y 34,5 por ciento en masa de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de este hidrato?

74. Una muestra de $MgSO_4{\cdot}x\ H_2O$ de 8,129 g se calienta hasta que pierde totalmente el agua de hidratación. El compuesto anhidro resultante, $MgSO_4$, pesa 3,967 g. ¿Cuál es la fórmula del hidrato?

Compuestos orgánicos y nomenclatura orgánica

75. ¿Cuál de los siguientes nombres es el más apropiado para la molécula que se muestra a continuacón? **(a)** alcohol butílico; **(b)** 2-butanol; **(c)** 1-butanol; **(d)** alcohol isopentílico



76. ¿Cuál de los siguientes nombres es el más apropiado para la molécula $CH_3(CH_2)_2COOH$? **(a)** ácido dimetilenacético; **(b)** ácido propanoico; **(c)** ácido butanoico; **(d)** alcohol oxobutílico.

77. ¿Cuáles de las siguientes estructuras son isómeros?

(a) $CH_3—CH(CH_2—CH_3)—CH_2—OH$

(b) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—OH$

(c) $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—OH$

(d) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—O—CH_3$

(e) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(OH)—CH_3$

78. ¿Cuáles de las siguientes estructuras son isómeros?

(a) $CH_3—CH(CH_2—CH_3)—CH_2—Cl$

(b) $CH_3—CH(CH_2Cl)—CH_2—CH_3$

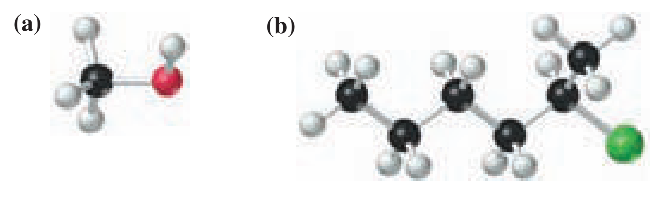
(c) $CH_3—CH(CH_3)—CHClCH_3$

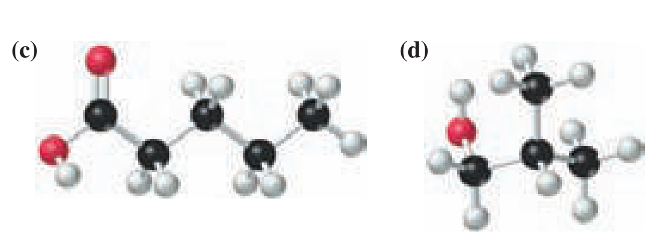
(d) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(Cl)—CH_3$

79. Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los siguientes compuestos orgánicos:
(a) heptano **(b)** ácido propanoico
(c) 2-metil-1-pentanol **(d)** fluoroetano

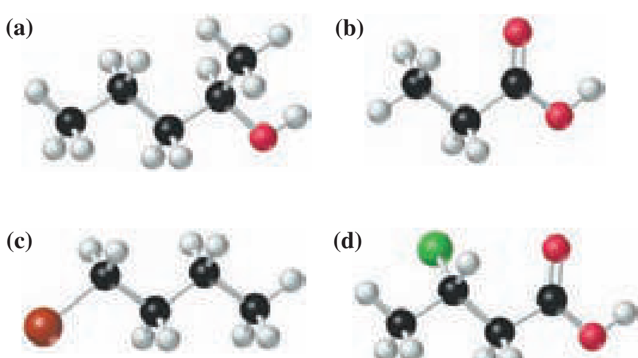
80. Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los siguientes compuestos orgánicos:
(a) octano **(b)** ácido heptanoico
(c) 3-hexanol **(d)** 2-clorobutano

81. Indique el nombre, la fórmula estructural condensada y la masa molecular de la molécula cuyo modelo de bolas y barras se muestra a continuación. Utilice el código de colores de la Figura 3.3.





82. Indique el nombre, la fórmula estructural condensada y la masa molecular de la molécula cuyo modelo de bolas y barras se muestra a continuación. Utilice el código de colores de la Figura 3.3.



Ejercicios avanzados y de recapitulación

83. La fórmula empírica del mineral espodumena es $LiAlSi_2O_6$. Sabiendo que el porcentaje de átomos de litio-6 en el litio que se encuentra en la naturaleza es 7,40 por ciento, ¿cuántos átomos de litio-6 hay en una muestra de 518 g de espodumena?

84. Un cierto tipo de bronce contiene Cu, Sn, Pb y Zn. Una muestra de 1,1713 g se ataca de forma que el Sn se convierte en 0,245 g de SnO_2, el Pb en 0,115 g de $PbSO_4$ y el Zn en 0,246 g de $Zn_2P_2O_7$. ¿Cuál es el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en la muestra?

85. Un tipo de carne contiene 0,10 por ciento en masa de benzoato de sodio, C_6H_5COONa. ¿Cuántos mg de Na ingiere una persona al comer 2,52 oz de esta carne?

86. Las fuentes naturales importantes de compuestos de boro son los minerales kernita, $Na_2B4O_7 \cdot 4\ H_2O$ y bórax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ ¿Cuánta masa adicional de mineral debe procesarse por kilo de boro obtenido si el mineral es bórax en lugar de kernita?

87. Para depositar exactamente 1 mol de Ag a partir de una disolución acuosa de Ag^+, se necesita una cantidad de elec-

tricidad conocida como un faraday (F). El depósito electrolítico requiere que cada ion Ag^+ gane un electrón y se convierta en un átomo de Ag. Utilice las constantes físicas apropiadas que se encuentran en la contraportada posterior y obtenga un valor preciso de la constante de Avogadro, N_A.

88. El análisis de un compuesto dio 26,58 por ciento de K y 35,45 por ciento de Cr, en masa, y el resto era oxígeno. ¿Cuál es el estado de oxidación del cromo en ese compuesto? ¿Cuál es el nombre de este compuesto?

89. ¿Es posible tener una muetra de S_8 que pese $1{,}00 \times 10^{-23}$ g? ¿Cuál es la masa más pequeña posible que puede tener una muestra de S_8? Exprese la respuesta de la segunda cuestión en las unidades apropiadas SI, de forma que su valor numérico sea mayor de 1. (*Véase* la Tabla 1.2 con una lista de prefijos SI).

90. ¿Cuál es la fórmula molecular de un hidrocarburo que contiene *n* átomos de carbono y solo un doble enlace? ¿Podría este hidrocaburo producir mayor masa de H_2O que CO_2 cuando se quema en exceso de oxígeno?

91. Una mezcla de hidrocarburos está formada por 60,0 por ciento en masa de C_3H_8 y 40,0 por ciento de C_xH_y. Cuando se queman 10,0 g de esta mezcla, se obtienen 29,0 g de CO_2 y 18,8 g de H_2O, como únicos productos. ¿Cuál es la fórmula del hidrocarburo desconocido?

92. Se queman 0,732 g de una mezcla de metano, CH_4, y etano, C_2H_6, obteniéndose 2,064 g de CO_2. ¿Cuál es la composición porcentual de esta mezcla **(a)** en masa; **(b)** en moles?

93. La densidad de una mezcla de H_2SO_4 y agua es 1,78 g/mL. Se determina la composicion centesimal de la mezcla convirtiendo el H_2SO_4 a $(NH_4)_2$ SO_4. Si 32,0 mL de la mezcla dan 65,2 g de $(NH_4)_2SO_4$, ¿cuál es la composición centesimal de la mezcla?

94. Toda la plata de una muestra de 26,39 g de plata impura se convierte en cloruro de plata. Si se obtienen 31,56 g de cloruro de plata, ¿cuál es el porcentaje de plata en masa, en la muestra?

95. En el año 2000, el libro *Ginness de los records del mundo* llamó al etil mercaptano, C_2H_6S, la sustancia con peor olor conocida. Una persona media puede detectar su presencia en el aire con niveles tan bajos como 9×10^{-4} μmol/m^3. Exprese el límite de detección del etilmercaptano en partes por mil millones (ppb). (Nota: 1 ppb de C_2H_6S significa que hay 1 g de C_2H_6S por mil millones de gramos de aire). La densidad del aire es aproximadamente 1,2 g/L a temperatura ambiente.

96. El aire seco es fundamentalmente una mezcla de las siguientes moléculas: N_2, O_2, Ar y CO_2. Su composicion en *porcentaje en moles* es, 78,08 por ciento de N_2, 20,95 por ciento de O_2, 0,93 por ciento de Ar y 0,04 por ciento de CO_2. **(a)** ¿Cuál es la masa, en gramos, de una muestra de aire que contiene exactamente un mol de estas especies? **(b)** El aire seco tambien contiene otras especies en cantidades mucho menores. Por ejemplo, el porcentaje molar del criptón, Kr, es aproximadamente $1{,}14 \times 10^{-4}$. Dado que la densidad del aire seco es aproximadamente 1,2 g/L a temperatura ambiente, ¿qué masa de criptón podría obtenerse a partir de exactamente 1 metro cúbico de aire seco?

97. Se encontró que el agua de abastecimiento contenía 1parte por mil millones (ppb) en masa de cloroformo, $CHCl_3$. **(a)** ¿Cuántas moléculas de $CHCl_3$ estarían presentes en un vaso de 225 mL de agua? **(b)** Si pudiera aislarse el $CHCl_3$ del apartado **(a)**, ¿sería detectable esta cantidad en una balanza analítica común que mide masas con una precisión de ±00001 g?

98. Una muestra de un compuesto MSO_4 que pesa 0,1131 g, reacciona con cloruro de bario produciendo 0,2193 g de $BaSO_4$. ¿Cuál debe ser la masa atómica del metal M? [*Sugerencia*: todo el SO_4^{2-} procedente del MSO_4 aparece como $BaSO_4$.]

99. El metal M forma el sulfato $M_2(SO_4)_3$. Una muestra de 0,738 g de este sulfato se transforma en 1,511 g de $BaSO_4$. ¿Cuál es la masa atómica de M?. [*Sugerencia*: *véase* el Ejercicio 98.]

100. Una muestra de 0,622 g de un óxido metálico cuya fórmula es M_2O_3, se transforma en 0,685 g del sulfuro, MS. ¿Cuál es la masa atómica del metal M?

101. El $MgCl_2$ es una impureza frecuente de la sal de mesa, NaCl, responsable del apelmazamiento de la sal. Una muestra de 0,5200 g de sal de mesa contiene 61,10 por ciento en masa de Cl. ¿Cuál es el porcentaje de $MgCl_2$ en la muestra? ¿Por qué es tan baja la precisión en este cálculo?

102. Cuando 2,750 g del óxido de plomo Pb_3O_4 se calientan suficientemente, se descomponen produciendo 0,0640 g de oxígeno gas y 2,686 g de un segundo óxido de plomo. ¿Cuál es la fórmula empírica de este segundo óxido?

103. Una muestra de 1,013 g de $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ se disolvió en agua y el ion sulfato se precipitó como $BaSO_4$. La masa de $BaSO_4$, puro y seco, obtenido fue 0,8223 g. ¿Cuál es la fórmula del hidrato de sulfato de cinc?

104. En una muestra de 1,552 g del compuesto iónico MI, se elimina el ion yoduro por precipitación. El precipitado contiene 1,186 g de I, ¿cuál es el elemento M?

105. Un oxoácido de fórmula $H_xE_yO_z$ tiene una masa fórmula de 178 u, tiene 13 átomos en su unidad fórmula, contiene 34,80 por ciento en masa del elemento E y el número de átomos de E supone el 15,38 por ciento. ¿Cuál es el elemento E y cuál es la fórmula de este oxoácido?

106. El insecticida dieldrina contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y cloro. Se quemó en exceso de oxígeno una muestra de 1,510 g y produjo 2,094 g de CO_2 y 0,286 g de H_2O. La masa molecular del compuesto es 381 u y el número de átomos de cloro es la mitad de los átomos de carbono. ¿Cuál es la fórmula molecular de la dieldrina?

107. Una muestra completamente seca de 1,271 g de Na_2SO_4 se expone a la atmósfera y su masa aumenta 0,387 g. ¿Cuál es el porcentaje, en masa, de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ en la mezcla resultante de Na_2SO_4 anhidro y decahidrato?

108. Para calcular la masa atómica del Bi, se transforma el compuesto $Bi(C_6H_5)_3$ en Bi_2O_3. Si 5,610 g de $Bi(C_6H_5)_3$ producen 2,969 g de Bi_2O_3, ¿cuál es la masa atómica del Bi?

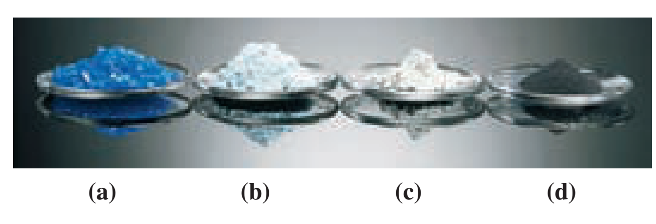
109. Un trozo de pan de oro, Au, que mide 0,25 mm × 15 mm × 15 mm se trata con flúor gas. El tratamiento convierte todo el oro en 1,400 g de fluoruro de oro. ¿Cuál es la fórmula y el nombre del fluoruro? La densidad del oro es 19,3 g/cm^3.

110. En un experimento, se hacen reaccionar 244 mL de cloro gas, (Cl_2, $d = 2{,}898$ g /L) con yodo, para dar 1,553 g de un compuesto binario. En otro experimento, se encuentra que la masa molar del compuesto es aproximadamente 467 g/mol. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

Problemas de seminario

111. Todos los fertilizantes genéricos contienen los elementos indispensables nitrógeno, fósforo, y potasio, y suelen llevar números en la etiqueta como «5-10-5». Estos números representan los porcentajes de N, P_2O_5 y K_2O, respectivamente. El N se encuentra en forma de un compuesto nitrogenado como $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, o $CO(NH_2)_2$ (urea). El P generalmente se encuentra como fosfato y el K como KCl. Las expresiones «porcentaje de P_2O_5» y «porcentaje de K_2O» se utilizaron en el siglo diecinueve, antes de conocer completamente la naturaleza de los compuestos químicos. Para convertir el porcentaje de P_2O_5 en porcentaje de P y el porcentaje de K_2O en porcentaje de K, debemos utilizar los factores 2 mol P/mol P_2O_5 y 2 mol K/mol K_2O, junto con las masas molares.
(a) ¿Cuál es la composición centesimal de N, P y K en el fertilizante «5-10-5» con precisión de tres cifras significativas?
(b) ¿Cuál es el porcentaje de P_2O_5 en los siguientes compuestos que son fertilizantes de uso habitual? **(i)** $Ca(H_2PO_4)_2$; **(ii)** $(NH_4)_2HPO_4$.
(c) ¿De forma similar al fertilizante «5-10-5» descrito anteriormente, ¿cómo describiría un fertilizante en el que la razón de masas de $(NH_4)_2HPO_4$ a KCl es 5.00:1.00?
(d) ¿Puede prepararse un fertilizante «5-10-5» en el que $(NH_4)_2HPO_4$ y KCl sean los únicos componentes con o sin aditivos inertes no fertilizantes? Si es así, ¿cuáles serían las proporciones de los constituyentes de la mezcla fertilizante? Si no puede prepararse este fertilizante, ¿por qué no?

112. Cuando se calienta un hidrato de sulfato de cobre(II) sufre una serie de cambios que se muestran en la fotografía: **(a)** es el sulfato de cobre(II) original, completamente hidratado; **(b)** es el producto que se obtiene al calentar el hidrato original a 140 °C; **(c)** es el producto que se obtiene cuando se calienta hasta 400 °C; **(d)** es el producto obtenido a 1000 °C.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Una muestra de $CuSO_4 \cdot xH_2O$ de 2,574 g se calienta a 140 °C, se enfría y se pesa de nuevo. El producto sólido resultante se calienta a 400 °C, se enfría y se pesa. Finalmente este sólido se calienta a 1000 °C, se enfría y se pesa por última vez.

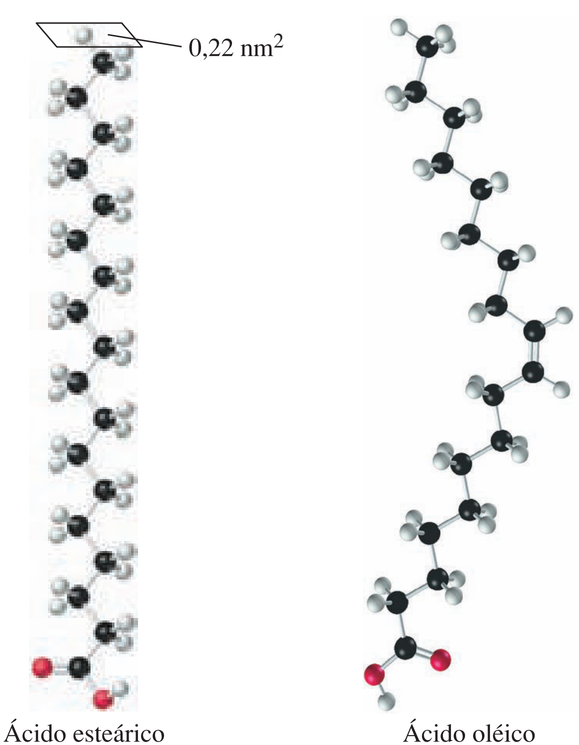
Muestra original	2,574 g
Después de calentar a 140 °C	1,833 g
Después de recalentar a 400 °C	1,647 g
Después de recalentar a 1000 °C	0,812 g

(a) Suponiendo que toda el agua de hidratación se elimina a 400 °C, ¿cuál es la fórmula del hidrato original?
(b) ¿Cuál es la fórmula del hidrato obtenido cuando el hidrato original se calienta sólo hasta 140 °C?
(c) El residuo negro que se obtienen a 1000 °C es un óxido de cobre. ¿Cuál es su composición porcentual y fórmula empírica?

113. Algunas sustancias poco solubles en agua se dispersan en la superficie del agua formando una película denominada *monocapa* porque tiene el espesor de una molécula. Una aplicación de este fenómeno es el recubrimiento de los estanques para reducir la pérdida de agua por evaporación. El ácido esteárico forma una monocapa en el agua; sus moléculas se ordenan en la superficie en contacto unas con otras, como lápices bien empaquetados de pie en un vaso. El modelo que se indica a continuación representa una molécula de ácido esteárico individual en la monocapa.
(a) ¿Cuántos metros cuadrados de superficie de agua quedarían cubiertos por una monocapa formada por 10,0 g de ácido esteárico?
[*Sugerencia*: ¿cuál es la formula del ácido esteárico?]
(b) Si el ácido esteárico tienen una densidad 0,85 g/cm^3, estime la longitud, en nanómetros, de una molécula de ácido esteárico.
[*Sugerencia*: ¿cuál es el espesor de la monocapa descrita en la parte (a)?]
(c) Se prepara una disolución muy diluida de ácido oléico en pentano líquido de la siguiente manera:

1,00 mL ácido oléico + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (1);
1,00 mL disolución (1) + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (2);
1,00 mL disolución (2) + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (3);
1,00 mL disolución (3) + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (4).

Una muestra de 0,10 mL de disolución (4) se dispersa en una monocapa en agua. El área cubierta por la monocapa es 85 cm^2. Suponga que las moléculas de ácido oléico se ordenan de la misma forma que la descrita para el ácido esteárico y que el área de la sección eficaz de la molécula es $4{,}6 \times 10^{-15}$ cm^2. La densidad del ácido oléico es 0,895 g/mL. Utilice estos datos para obtener el valor aproximado del número de Avogadro.



Ácido esteárico Ácido oléico

Ejercicios de autoevaluación

114. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** unidad fórmula; **(b)** P_4; **(c)** compuesto molecular; **(d)** compuesto binario; **(e)** hidrato.

115. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** mol de un compuesto; **(b)** fórmula estructural; **(c)** estado de oxidación; **(d)** determinación del carbono-hidrógeno-oxígeno por análisis de los productos de la combustión.

116. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** masa molecular y masa molar; **(b)** fórmula empírica y molecular; **(c)** nombre sistemático y vulgar; **(d)** grupo funcional hidroxilo y carboxílico.

117. Explique el significado de cada uno de los siguientes términos y aplíquelos al elemento nitrógeno: **(a)** masa atómica; **(b)** masa molecular; **(c)** masa molar.

118. ¿Cuál es la respuesta correcta? Un mol de bromo líquido, Br_2 **(a)** tiene una masa de 79,9 g; **(b)** contiene $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Br; **(c)** contiene el mismo número de átomos que 12,01 g de H_2O; **(d)** tiene el doble de masa que 0,500 mol de Cl_2 gas.

119. Tres de las siguientes fórmulas podrían ser empíricas o moleculares. La fórmula que debe ser molecular es **(a)** N_2O; **(b)** N_2H_4; **(c)** NaCl; **(d)** NH_3.

120. El compuesto $C_7H_7NO_2$ contiene: **(a)** 17 átomos por mol, **(b)** Porcentajes iguales en masa de C y H; **(c)** el porcentaje en masa del O aproximadamente igual al doble que el del N; **(d)** el porcentaje en masa del N aproximadamente igual al doble que el del H.

121. El número mayor de átomos de N se encuentra en **(a)** 50,0 g N = O; **(b)** 17,0 g NH_3; **(c)** 150 mL de piridina liquida, C_5H_5N (d = 0,983 g/mL); **(d)** 1,0 mol N_2.

122. El compuesto XF_3 tiene el 65 por ciento en masa de F. La masa atómica de X debe ser **(a)** 8 u; **(b)** 11 u; **(c)** 31 u; **(d)** 35 u.

123. El estado de oxidación del I en el ion $H_4IO_6^-$ es **(a)** −1; **(b)** +1; **(c)** +7; **(d)** +8.

124. La fórmula del clorito de calcio es **(a)** $CaClO_2$; **(b)** $Ca(ClO_2)_2$; **(c)** $CaClO_3$; **(d)** $Ca(ClO_4)_2$.

125. Una fórmula unidad del compuesto $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ tiene casi la misma masa que **(a)** S y O; **(b)** N y O; **(c)** H y N; **(d)** Cu y O.

126. Un isómero del compuesto $CH_3CH_2CHOHCH_3$ es **(a)** $C_4H_{10}O$; **(b)** $CH_3CHOHCH_2CH_3$; **(c)** $CH_3(CH_2)_2OH$; **(d)** $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

127. Un hidrato de Na_2SO_3 contiene casi exactamente el 50 por ciento de H_2O en masa. ¿Cuál es la fórmula de este hidrato?

128. La malaquita es un mineral de Cu cuya fórmula es $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. **(a)** ¿Cuál es el porcentaje en masa del cobre en la malaquita? **(b)** Cuando la malaquita se calienta suficientemente, se desprenden dióxido de carbono y agua obteniéndose óxido de cobre(II) como único producto. ¿Cuál es la masa de óxido de cobre(II) que se produce por kilo de malaquita?

129. El acetaminofeno es un analgésico y antipirético que tiene una masa molecular de 151,2 u y una composición centesimal en masa de 63,56 por ciento de C, 6,00 por ciento de H, 9,27 por ciento de N y 21,17 por ciento de O. ¿Cuál es la fórmula molecular del acetaminofeno?

130. El ibuprofeno es un compuesto utilizado como analgésico. Cuando se quema una muestra de 2,174 g en exceso de oxígeno, se forman 6,029 g de CO_2 y 1,709 gde H_2O como únicos productos. **(a)** ¿Cuál es la composición centesimal del ibuprofeno? **(b)** ¿Cuál es la fórmula empírica del ibuprofeno?

131. En el Apéndice E se describe una útil ayuda para el estudio denominada mapas conceptuales. Mediante éste método, construya un mapa conceptual que ilustre los diferentes conceptos de las Secciones 3.2 y 3.3

4

Las reacciones químicas

Despegue del transbordador espacial Discovery para la misión STS-6. Las reacciones de combustión del combustible sólido de los cohetes proporcionan el empuje para levantar el transbordador del suelo. En este capítulo se muestra como formular y ajustar las ecuaciones químicas de muchas reacciones químicas, entre ellas las reacciones de combustión.

CONTENIDO

Todos sabemos que el hierro se oxida y que el gas natural se quema. Estos procesos son reacciones químicas. Las reacciones químicas constituyen el interés prioritario, no solo de este capítulo, sino de toda la química. En este capítulo estableceremos relaciones numéricas cuantitativas entre las sustancias que intervienen en una reacción química; relaciones que constituyen la *estequiometría de la reacción*. Como muchas de las reacciones químicas tienen lugar en disolución, consideraremos también la *estequiometría en disolución* e introduciremos un método para describir la composición de una disolución que se denomina *molaridad de la disolución*.

Al describir las reacciones químicas, se suele adoptar un punto de vista microscópico y enfocado en las partículas, átomos, iones o moléculas, de las sustancias. Pero en química, también se estudian las reacciones en términos macroscópicos, porque en el laboratorio se manejan cantidades de las sustancias, gramos o litros, que se pueden medir fácilmente. En gran medida, la estequiometría de la reacción nos suministra las relaciones que necesitamos para rela-

cionar cantidades macroscópicas de sustancias con el punto de vista microscópico de las reacciones.

Para algunos, la estequiometría no es mas que la ley de conservación de la masa, pero no nos equivoquemos, la estequiometría es importante. Los químicos la utilizan de forma rutinaria para planificar experimentos, analizar sus resultados y hacer predicciones; todo ello contribuye a hacer nuevos descubrimientos y hacer crecer nuestro conocimiento del mundo microscópico de átomos, moléculas e iones.

En este capítulo aprenderemos primero a representar las reacciones químicas mediante ecuaciones químicas y después utilizaremos estas ecuaciones junto a conceptos de capítulos anteriores, para establecer relaciones numéricas cuantitativas entre los reactivos y los productos de la reacción. A lo largo del capítulo discutiremos aspectos nuevos de la resolución de problemas y más aplicaciones del concepto de mol.

4.1 Las reacciones químicas y la ecuación química

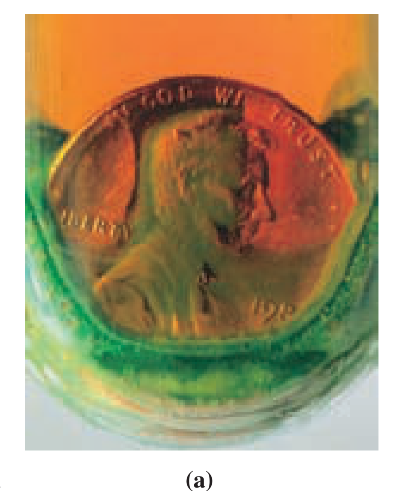
▲ FIGURA 4.1
Precipitación del cromato de plata
Cuando se mezclan disoluciones acuosas de nitrato de plata y de cromato de potasio se observa la desaparición del color amarillo, característico del ion cromato, y la aparición del cromato de plata sólido, de color marrón rojizo, ambas son evidencias de tipo físico de una reacción.

Una **reacción química** es un proceso en el que un conjunto de sustancias llamadas **reactivos** se transforman en un nuevo conjunto de sustancias llamadas **productos**. En otras palabras, una reacción química es el proceso mediante el cual tiene lugar una transformación química. En muchos casos no sucede nada cuando se mezclan las sustancias; cada una de ellas mantiene su composición original y sus propiedades. Se necesita una evidencia experimental antes de afirmar que ha tenido lugar una reacción. Esta evidencia puede ser un cambio en las propiedades físicas como

- un cambio de color (Figura 4.1);
- la formación de un sólido (precipitado) en el seno de una disolución transparente (Figura 4.1);
- el desprendimiento de un gas (Figura 4.2a);
- el desprendimiento o absorción de calor (Figura 4.2b).

Aunque estos signos indican que ha habido una reacción química, la conclusión definitiva aún requiere un detallado análisis químico de la mezcla reactiva para identificar todas las sustancias presentes. Además, un análisis químico puede detectar la presencia de una reacción química incluso en ausencia de signos físicos evidentes.

De la misma manera que hay símbolos para los elementos y fórmulas para los compuestos, hay una notación simbólica o abreviada para representar una reacción química, la **ecuación química**. En una ecuación química, las fórmulas de los reactivos se escriben en el lado izquierdo de la ecuación y las fórmulas de los productos se escriben en el lado derecho. Los dos lados de la ecuación se conectan mediante una flecha ($\longrightarrow$). Se dice que los reactivos *dan lugar* a los productos. Considérese la reacción entre los ga-



(a)

(b)

► FIGURA 4.2
Evidencias de una reacción química
(a) Desprendimiento de un gas: cuando una moneda de cobre reacciona con ácido nítrico, se desprende el gas NO_2 de color marrón rojizo. (b) Desprendimiento de calor: cuando se inflama la malla de hierro (lana de acero) en atmósfera de oxígeno, el desprendimiento de calor y la luz son evidencias de tipo físico de una reacción.

ses incoloros monóxido de nitrógeno y oxígeno para formar el gas de color marrón rojizo, dióxido de nitrógeno, reacción que interviene en el proceso de fabricación del ácido nítrico.

$$\text{monóxido de nitrógeno} + \text{oxígeno} \longrightarrow \text{dióxido de nitrógeno}$$

◀ Algunos productos reaccionan, de forma parcial o completa, volviéndose a formar los reactivos originales. Estas reacciones se llaman reacciones *reversibles* y se representan mediante una doble flecha ($\rightleftharpoons$). En este capítulo supondremos que todas las reacciones en sentido opuesto son despreciables y que las reacciones transcurren solo en sentido directo. Las reacciones reversibles se discutirán en el Capítulo 15.

Para completar la representación de esta reacción hay que hacer dos cosas:

1. Sustituya los nombres por fórmulas químicas y obtendrá la siguiente expresión:

$$NO + O_2 \longrightarrow NO_2$$

En esta expresión hay tres átomos O en el lado izquierdo (uno en la molécula NO y dos en la molécula O_2). En el lado derecho hay solamente dos átomos O (en la molécula NO_2). Como los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química, esta expresión debe ser *ajustada*.

2. Iguale el número de átomos de cada clase, en ambos lados de la expresión y se obtendrá una ecuación química ajustada*. En esta etapa, colocamos el coeficiente 2 delante de las fórmulas de NO y NO_2. Esto significa que se consumen dos moléculas de NO y se producen dos moléculas de NO_2 por cada molécula de O_2 que se consume. En la ecuación ajustada hay dos átomos de N y cuatro átomos de O, en cada lado. En una **ecuación ajustada**, el número total de átomos de cada elemento es el mismo en ambos lados. Esto puede comprobarse tanto en la ecuación simbólica como en la representación molecular de la reacción.

◀ La reacción del NO con O_2 es de interés medioambiental. Los motores de los automóviles —y todos los motores de combustión— producen NO. El catalizador reduce la cantidad de NO que sale por el tubo de escape. Una vez en la atmósfera, el NO se convierte en NO_2, de color pardo, mediante la reacción de esta página. Por esta razón, la atmósfera de muchas ciudades tiene un tinte marrón.

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

Los coeficientes necesarios para ajustar una ecuación química se denominan **coeficientes estequiométricos**. Estos coeficientes son esenciales a la hora de calcular las cantidades de reactivos utilizados o de productos formados en una reacción química. Al ajustar una ecuación química se debe tener siempre presente que…

> Solo puede ajustarse una ecuación química, modificando los coeficientes de las fórmulas.

El método de ajustar ecuaciones anterior se denomina *ajuste por tanteo*. El ajuste por tanteo significa ajustar los coeficientes estequiométricos probando valores hasta que se consigue el ajuste. Aunque en general los elementos se pueden ajustar en cualquier orden, el ajuste de ecuaciones no debe ser un asunto de puntería o de suerte. Veamos algunas estrategias útiles para ajustar ecuaciones:

- Si un elemento aparece solamente en un compuesto en cada lado de la reacción, intente ajustar este elemento en primer lugar.
- cuando uno de los reactivos o productos aparece como elemento libre, ajústelo en último lugar.
- en algunas reacciones hay grupos de átomos (por ejemplo iones poliatómicos) que no se modifican. En estos casos, ajuste los grupos como si se tratase de una unidad.

---

* Una ecuación, ya sea matemática o química, debe tener iguales sus lados izquierdo y derecho. No se debería llamar ecuación a una expresión hasta que no haya sido ajustada. El término *ecuación química* significa automáticamente que se ha ajustado. Aunque no es necesario, se suele utilizar el término *ajustada* para referirse a una ecuación química.

▶ En los Capítulos 7 y 19 aparecen unos pocos ejemplos que requieren coeficientes fraccionarios.

- se pueden utilizar números fraccionarios o enteros como coeficientes. A veces una ecuación se ajusta más fácilmente si se utilizan uno o más coeficientes fraccionarios y, a continuación, si se desea, se pueden eliminar las fracciones multiplicando *todos* los coeficientes por el denominador común.

RECUERDE

que las estrategias anteriores funcionan bien para reacciones simples. Sin embargo, hay reacciones que requieren métodos sistemáticos, porque no se pueden ajustar por tanteo. Se estudiarán en el Capítulo 5.

En este capítulo, debe concentrarse en aprender a escribir las fórmulas de los reactivos y productos de una reacción y ajustarla. Una tercera tarea que se abordará en capítulos posteriores es la de predecir los productos que deberían formarse cuando ponemos juntos determinados reactivos en condiciones adecuadas. Incluso ahora, basándonos en lo que hemos aprendido en el capítulo anterior, podemos predecir los productos de una *reacción de combustión*. La combustión de los hidrocarburos y de los compuestos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno en presencia de abundante gas oxígeno da como únicos productos dióxido de carbono gaseoso y agua. Si el compuesto contiene además azufre, también se produce dióxido de azufre. Los Ejemplos 4.1 y 4.2 ilustran estas ideas y una estrategia para ajustar estas ecuaciones.

EJEMPLO 4.1 Ajuste de una ecuación

El amoníaco y el oxígeno pueden reaccionar de varias maneras, una de ellas es la que se da a continuación. Ajuste la ecuación de esta reacción.

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

Planteamiento

Ajustamos los coeficientes del NH_3, O_2, N_2 y H_2O para igualar el número de átomos de cada tipo a ambos lados de la ecuación. Hay tres clases de átomos: N, H y O. La ecuación química estará ajustada cuando se ajusten los tres tipos de átomos.

Resolución

A la izquierda hay *un* átomo de N en el NH_3 y a la derecha hay *dos* átomos de N en el N_2. Se necesita un coeficiente 2 delante del NH_3.

$$2\,NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

Ahora hay *seis* átomos H a la izquierda (en 2 NH_3) y solo *dos* a la derecha (en H_2O). Se necesita el coeficiente 3 delante de H_2O.

$$2\,NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$$

En este momento, hay *dos* átomos de O a la izquierda (en O_2) y *tres* átomos de O a la derecha (en 3 H_2O). Se pueden tener tres átomos de O a la izquierda poniendo el coeficiente 3/2 delante del O_2.

$$2\,NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Para escribir una ecuación con todos los coeficientes enteros, multiplicamos los coeficientes por 2.

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Conclusión

Obsérvese que la ecuación final anterior está ajustada, con cuatro átomos de N, doce de H, y seis de O, a cada lado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Ajuste las siguientes ecuaciones.

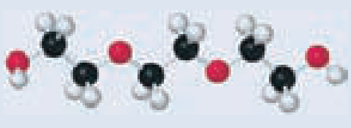
(a) $H_3PO_4 + CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$
(b) $C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Ajuste las siguientes ecuaciones.

(a) $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO_2 + H_2O$
(b) $NO_2 + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O$

EJEMPLO 4.2 Escritura y ajuste de una ecuación: la combustión de un compuesto formado por carbono, hidrógeno y oxígeno

El trietilenglicol líquido, se utiliza como disolvente y reactivo para obtener los plásticos de polivinilo y el poliuretano. Escriba una ecuación ajustada para su combustión completa. A la derecha se muestra un modelo molecular de bolas y barras.



Trietilenglicol

Planteamiento

Deduciremos la fórmula a partir del modelo molecular (*véase* el código de colores en la contraportada trasera). Hay 6 átomos de C (bolas negras), 4 de O (rojas) y 14 de H. La fórmula es $C_6H_{14}O_4$. Cuando un compuesto de carbono, oxígeno e hidrógeno se quema es exceso de O_2, los productos son CO_2 y H_2O.

Resolución

Una vez identificados los reactivos y productos, escribimos la ecuación química, todavía sin ajustar. A continuación se ajusta la ecuación para cada tipo de átomos.

Expresión de partida: $C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Ajuste de C: $C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + H_2O$

Ajuste de H: $C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O$

En este momento, el lado derecho de la expresión tiene 19 átomos de O (12 en seis moléculas de CO_2 y 7 en siete moléculas de H_2O) y solo 4 átomos de O a la izquierda (en el $C_6H_{14}O_4$). Para tener 15 átomos de O más, a la izquierda, se requiere un coeficiente fraccionario 15/2 para el O_2.

Ajuste de O: $$C_6H_{14}O_4 + \frac{15}{2}\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Para eliminar el coeficiente fraccionario se multiplican todos los coeficientes por 2:

$$2\,C_6H_{14}O_4 + 15\,O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 14\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Conclusión

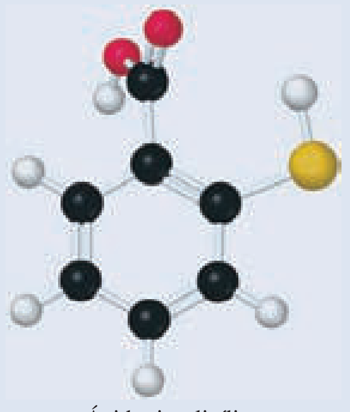
Para comprobar que la ecuación está ajustada, contamos el número de átomos de C, H y O en cada lado de la ecuación.

Izquierda: $(2 \times 6) = 12$ C; $(2 \times 14) = 28$ H; $[(2 \times 4) + (15 \times 2)] = 38$ O

Derecha: $(12 \times 1) = 12$ C; $(14 \times 2) = 28$ H; $[(12 \times 2) + (14 \times 1)] = 38$ O

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una ecuación ajustada para representar la reacción del sulfuro de mercurio(II) y el óxido de calcio para producir sulfuro de calcio, sulfato de calcio y mercurio metálico.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba una ecuación ajustada para la combustión del ácido tiosalicílico, $C_7H_6O_2S$, utilizado en la producción de tintes de índigo. Véase a la derecha, el modelo de bolas y barras de $C_7H_6O_2S$.



Ácido tiosalicílico

Estados de la materia

El amoníaco (Ejemplo 4.1) es un gas a 25 °C, pero el trietilenglicol (Ejemplo 4.2) es un líquido. Estos estados no tienen consecuencias si solo estamos interesados en ajustar una ecuación. Sin embargo la reacción queda mejor representada si incluimos esta información y, a veces es imprescindible incluir este tipo de información en una ecuación química. El estado de la materia o la forma física de los reactivos y los productos se muestra mediante símbolos entre paréntesis:

(g) gas (l) líquido (s) sólido

Así, podemos escribir para la combustión del trietilenglicol,

$$2\,C_6H_{14}O_4(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 14\,H_2O(l)$$

◀ El agua se encuentra en forma de $H_2O(g)$ a la temperatura de la combustión que es alta, pero cuando los productos de la reacción vuelven a estar a la temperatura inicial, el agua condensa a $H_2O(l)$.

Para indicar que un reactivo o producto está disuelto en agua se utiliza el símbolo*:

(aq) disolución *acuosa*

Condiciones de la reacción

► En una *reacción de descomposición* una sustancia se fragmenta en sustancias más simples, por ejemplo, en sus elementos.

► En una *reacción de síntesis* se forma un nuevo compuesto mediante la reacción de dos o más sustancias más simples, denominadas reactivos o materias primas.

La ecuación de una reacción química por sí sola no proporciona suficiente información para saber cómo llevar a cabo la reacción en un laboratorio o en una planta química. Un aspecto importante de la investigación química moderna es el establecimiento de las condiciones de una reacción. Frecuentemente se indican las condiciones de la reacción encima o debajo de la flecha de la ecuación. Por ejemplo, la letra griega delta, Δ, significa que se necesita una temperatura alta. Es decir, que se debe calentar la mezcla de reacción, como en la descomposición del óxido de plata.

$$2\ Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4\ Ag(s) + O_2(g)$$

A continuación se muestra una indicación más explícita de las condiciones de la reacción para el proceso de síntesis de metanol a partir de CO y H_2 de la compañía BASF (Badische Anilin & SodaFabrik). Esta reacción transcurre a 350 °C, bajo una presión total que es 340 veces la presión atmosférica normal y sobre la superficie de una mezcla de ZnO y Cr_2O_3 que actúa como *catalizador*. Como veremos más adelante, un catalizador es una sustancia que interviene en una reacción de manera que ésta se acelera sin que el catalizador se consuma o modifique durante la reacción.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \xrightarrow[\substack{340\ atm \\ ZnO,\ Cr_2O_3}]{350\ °C} CH_3OH(g)$$

Es importante poder calcular la cantidad de un determinado producto que se producirá al consumir determinadas cantidades de los reactivos. En la próxima sección veremos cómo pueden utilizarse las ecuaciones químicas para establecer los factores de conversión que podemos utilizar en este tipo de cálculos y en otros similares.

4.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En las ecuaciones siguientes se cumple la condición de igualdad del número de átomos de K, Cl y O, en ambos lados de la ecuación. ¿Por qué ninguna de ellas es aceptable como ecuación de descomposición del clorato de potasio sólido, en cloruro de potasio sólido y oxígeno gas?

(a) $KClO_3(s) \longrightarrow KCl(s) + 3\ O(g)$.

(b) $KClO_3(s) \longrightarrow KCl(s) + O_2(g) + O(g)$.

(c) $KClO_3(s) \longrightarrow KClO(s) + O_2(g)$.

4.2 La ecuación química y la estequiometría

La palabra griega *stoicheion* significa elemento. El término **estequiometría** significa literalmente medir los elementos. Su significado práctico, sin embargo, incluye todas las relaciones cuantitativas en las que intervienen las masas moleculares y atómicas, las fórmulas químicas y la ecuación química. En el Capítulo 3, se examinó el significado cuantitativo de las fórmulas químicas y ahora estudiaremos los aspectos cuantitativos de las ecuaciones químicas.

Los coeficientes de la ecuación química

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \textbf{(4.1)}$$

significan que

$$2x \text{ moléculas de } H_2 + x \text{ moléculas de } O_2 \longrightarrow 2x \text{ moléculas de } H_2O$$

* Nota de las traductoras. Aunque en lengua española es habitual la utilización del símbolo (ac) para disolución acuosa, es aconsejable seguir la recomendación de la IUPAC y utilizar el símbolo (aq) derivado de la palabra agua en latín.

Suponga que $x = 6{,}02214 \times 10^{23}$ (el número de Avogadro). Entonces x moléculas representan *un mol*. Así que la ecuación química también significa que

$$2 \text{ mol de } H_2 + 1 \text{ mol de } O_2 \longrightarrow 2 \text{ mol de } H_2O$$

Los coeficientes de la ecuación química nos permiten afirmar que

- Se *producen dos* moles de H_2O por cada *dos* moles de H_2 *consumidos*.
- Se *producen dos* moles de H_2O por cada *uno* de los moles de O_2 *consumidos*.
- Se *consumen dos* moles de H_2 por cada *uno* de los moles de O_2 *consumidos*.

Además, podemos convertir estas afirmaciones en factores de conversión, denominados factores estequiométricos. Un **factor estequiométrico** relaciona las cantidades de dos sustancias cualquiera que intervienen en una reacción química en una base molar, por tanto un factor estequiométrico es una relación de moles. En los ejemplos siguientes, los factores estequiométricos se muestran en azul.

EJEMPLO 4.3 Relación entre el número de moles de un producto y de un reactivo

¿Cuantos moles de H_2O se producen en la combustión de 2,72 moles de trietilenglicol, $C_6H_{14}O_4$, en exceso de O_2?

Planteamiento

La afirmación «en exceso de oxígeno» significa que hay O_2 suficiente para permitir la transformación completa del trietilenglicol en CO_2 y H_2O. El factor de conversión de moles de $C_6H_{14}O_4$ a moles de CO_2 se obtiene de la ecuación ajustada que representa la reacción de combustión.

Resolución

El primer paso en un cálculo estequiométrico es escribir la ecuación ajustada de la reacción. La ecuación química ajustada para esta reacción es

$$2\, C_6H_{14}O_4 + 15\, O_2 \longrightarrow 12\, CO_2 + 14\, H_2O$$

Es decir, por cada 2 moles de $C_6H_{14}O_4$ quemados, se producen 12 moles de CO_2. La producción de 12 moles de CO_2 es equivalente al consumo de 2 moles de $C_6H_{14}O_4$; es decir la relación 12 moles de CO_2/2 moles de $C_6H_{14}O_4$ convierte moles de $C_6H_{14}O_4$ en moles de CO_2.

$$? \text{ mol } CO_2 = 2{,}72 \text{ mol } C_6H_{14}O_4 \times \frac{12 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_6H_{14}O_4} = 16{,}3 \text{ mol } CO_2$$

Conclusión

La expresión anterior se puede escribir como igualdad de dos razones:

$$\frac{? \text{ mol } CO_2}{2{,}72 \text{ mol } C_6H_{14}O_4} = \frac{12 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol } C_6H_{14}O_4}$$

Puede encontrar más fácil escribir una proporción (o regla de tres) y despejar la magnitud desconocida.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos moles de O_2 se producen cuando se descomponen 1,76 moles de clorato de potasio?

$$2\, KClO_3(s) \longrightarrow 2\, KCl(s) + 3\, O_2(g)$$

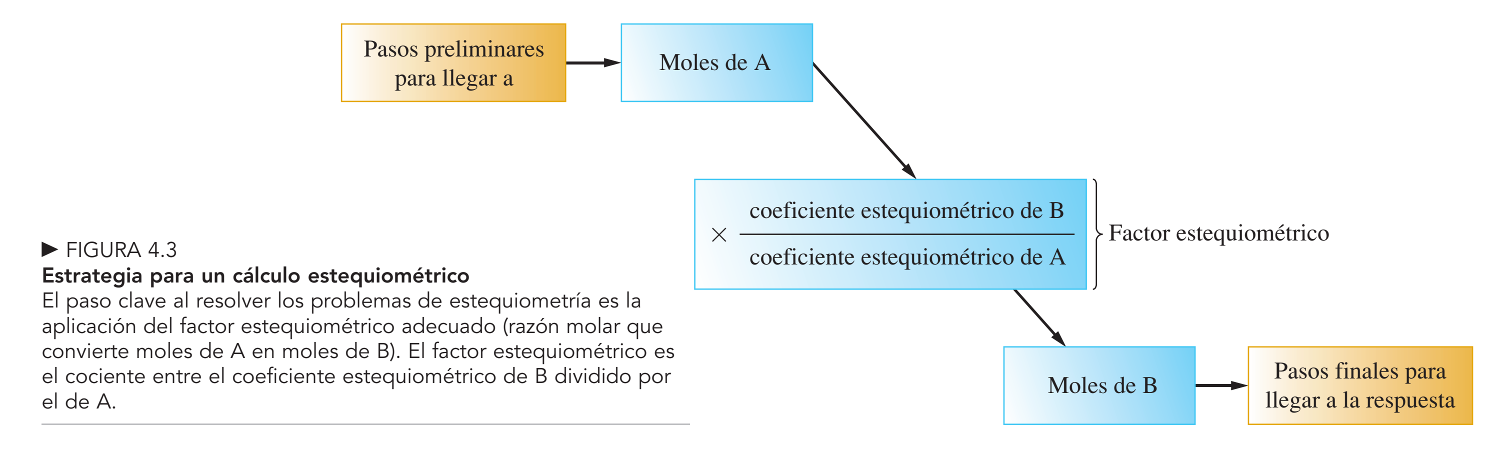
EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos moles de Ag se producen cuando se descompone 1,00 kg de óxido de plata (I)?

$$2\, Ag_2O(s) \longrightarrow 4\, Ag(s) + O_2(g)$$

Los cálculos estequiométricos de las reacciones pueden ser más simples o más complejos pero todos se pueden resolver con la misma estrategia general. Esta estrategia se representa en la Figura 4.3 donde se obtiene información de una sustancia B, a partir de datos de otra sustancia. La secuencia consiste en ir desde lo *conocido* de A a lo *desconocido* de B. La clave en estos cálculos, en azul en la Figura 4.3, es la conversión de moles de A en moles de B, usando un factor estequiométrico basado

RECUERDE

que es importante incluir las unidades y trabajar con ecuaciones químicas ajustadas para resolver los problemas de estequiometría.



▶ FIGURA 4.3
Estrategia para un cálculo estequiométrico
El paso clave al resolver los problemas de estequiometría es la aplicación del factor estequiométrico adecuado (razón molar que convierte moles de A en moles de B). El factor estequiométrico es el cociente entre el coeficiente estequiométrico de B dividido por el de A.

en los coeficientes estequiométricos de la ecuación química ajustada, es decir, (coeficiente estequiométrico de B)/(coeficiente estequiométrico de A). El Ejemplo 4.3 es un cálculo directo que requiere solo el factor estequiométrico. Los Ejemplos 4.4 a 4.7 requieren más etapas, tanto antes como después de usar el factor estequiométrico. Resumiendo, esta estrategia incluye las conversiones «a moles», «entre moles» y «a partir de moles». Las conversiones pueden hacerse por separado o de forma combinada en un solo paso.

EJEMPLO 4.4 Relación entre las masas de un reactivo y un producto

¿Qué masa de CO_2 se produce en la reacción de 4,16 g de trietilenglicol, $C_6H_{14}O_4$, en un exceso de O_2?

Planteamiento

La estrategia general incluye las siguientes conversiones: (1) «a moles», (2) «entre moles» y (3) «a partir de moles». En este ejemplo, las conversiones necesarias son: g $C_6H_{14}O_4 \xrightarrow{1}$ mol $C_6H_{14}O_4 \xrightarrow{2}$ mol $CO_2 \xrightarrow{3}$ g CO_2. Cada flecha numerada representa un factor de conversión que cambia las unidades de la izquierda a las de la derecha.

Resolución

Las conversiones se pueden hacer paso a paso o de forma combinada. En el caso paso a paso, se procedería como sigue:

Convertir los gramos de $C_6H_{14}O_4$ en moles utilizando la masa molar del $C_6H_{14}O_4$ como factor de conversión:

$$?\,\text{mol } C_6H_{14}O_4 = 4{,}16\text{ g } C_6H_{14}O_4 \times \frac{1\text{ mol } C_6H_{14}O_4}{150{,}2\text{ g } C_6H_{14}O_4}$$
$$= 0{,}0277\text{ mol } C_6H_{14}O_4$$

Convertir los moles de $C_6H_{14}O_4$, en moles de CO_2 usando el factor estequiométrico:

$$?\,\text{mol } CO_2 = 0{,}0277\text{ mol } C_6H_{14}O_4 \times \frac{12\text{ mol } CO_2}{2\text{ mol } C_6H_{14}O_4}$$
$$= 0{,}166\text{ mol } CO_2$$

Convertir los moles de CO_2 en gramos de CO_2 usando la masa molar del CO_2 como factor de conversión:

$$?\text{ g } CO_2 = 0{,}166\text{ mol } CO_2 \times \frac{44{,}01\text{ g } CO_2}{1\text{ mol } CO_2}$$
$$= 7{,}31\text{ g } CO_2$$

En una *secuencia de conversión* en un solo paso todos los pasos se combinan en un cálculo como se muestra a continuación:

$$?\text{ g } CO_2 = 4{,}16\text{ g } C_6H_{14}O_4 \times \underbrace{\frac{1\text{ mol } C_6H_{14}O_4}{150{,}2\text{ g } C_6H_{14}O_4}}_{\text{convierte a moles de } C_6H_{14}O_4} \times \underbrace{\frac{12\text{ mol } CO_2}{2\text{ mol } C_6H_{14}O_4}}_{\text{convierte a moles de } CO_2} \times \underbrace{\frac{44{,}01\text{ g } CO_2}{1\text{ mol } CO_2}}_{\text{convierte a gramos de } CO_2} = 7{,}31\text{ g } CO_2$$

Obsérvese la conexión entre la conversión paso a paso y la secuencia de conversión en este problema. En el primer caso, el primer factor de conversión convierte los gramos de $C_6H_{14}O_4$ en moles de $C_6H_{14}O_4$. El segundo factor de conversión es estequiométrico y convierte los moles de $C_6H_{14}O_4$ en moles de CO_2. El tercero convierte los moles de CO_2 en gramos de CO_2. La secuencia de conversión combina los tres pasos en una sola línea.

Conclusión

Una rápida revisión de los números a la derecha de 4,16 g de $C_6H_{14}O_4$ indica que el factor estequiométrico vale 6; el producto $6 \times 44{,}01$ está entre 250 y 300 que, dividido por 150,2, conduce a un valor un poco inferior a 2. La masa de CO_2 debe ser algo menos de dos veces la de $C_6H_{14}O_4$, y así es (compárese 7,31 con $2 \times 4{,}16$). Obsérvese también que todas las unidades se cancelan adecuadamente en la conversión final de g $C_6H_{14}O_4$ a g CO_2.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos gramos de nitruro de magnesio, Mg_3N_2, se producen en la reacción de 3,82 g de Mg con un exceso de N_2?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se necesitan para obtener 1,00 kg de metanol, CH_3OH, según la reacción: $CO + 2\ H_2 \longrightarrow CH_3OH$?

EJEMPLO 4.5 Relación entre las masas de dos reactivos

¿Qué masa de O_2 se consume en la combustión completa de 6,86 g de trietilenglicol, $C_6H_{14}O_4$?

Planteamiento

Las conversiones necesarias son: $\text{g } C_6H_{14}O_4 \xrightarrow{1} \text{mol } C_6H_{14}O_4 \xrightarrow{2} \text{mol } O_2 \xrightarrow{3} \text{g } O_2$.

Resolución

Plantearemos las conversiones paso a paso para resolver este problema.

Convertir los gramos de $C_6H_{14}O_4$ en moles utilizando la masa molar del $C_6H_{14}O_4$ como factor de conversión:

$$? \text{mol } C_6H_{14}O_4 = 6{,}86 \text{ g } C_6H_{14}O_4 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{14}O_4}{150{,}2 \text{ g } C_6H_{14}O_4}$$
$$= 0{,}0457 \text{ mol } C_6H_{14}O_4$$

Convertir los moles de $C_6H_{14}O_4$, en moles de O_2 usando el factor estequiométrico:

$$? \text{mol } O_2 = 0{,}0457 \text{ mol } C_6H_{14}O_4 \times \frac{15 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } C_6H_{14}O_4}$$
$$= 0{,}0343 \text{ mol } O_2$$

Convertir los moles de O_2 en gramos de O_2 usando la masa molar del O_2 como factor de conversión:

$$? \text{ g } O_2 = 0{,}343 \text{ mol } O_2 \times \frac{32{,}00 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}$$
$$= 11{,}0 \text{ g } O_2$$

Como en el Ejemplo 4.4, las tres etapas se pueden combinar en una secuencia de conversión:

$$? \text{ g } O_2 = 6{,}86 \text{ g } C_6H_{14}O_4 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{14}O_4}{150{,}2 \text{ g } C_6H_{14}O_4} \times \frac{15 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } C_6H_{14}O_6} \times \frac{32{,}00 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = 11{,}0 \text{ g } O_2$$

Conclusión

Revisando los números del cálculo anterior, a la derecha de 6,86 g de $C_6H_{14}O_4$ indica que el factor estequiométrico vale 7,5; el producto $7{,}5 \times 32{,}00$ es aproximadamente 250 que dividido por 150,2, conduce a un factor de aproximadamente $250/150 = 5/3$. La masa de O_2 debe ser 5/3 la de $C_6H_{14}O_4$ y así es (compárese 11,0 con 5/3 de 6,86 que es aproximadamente 35/3 o algo menos de 12). Como en el Ejemplo 4.4, obsérvese que se cancelan todas las unidades excepto las requeridas en el problema.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos gramos de NH_3 se consumen por gramo de O_2 en la reacción del Ejemplo 4.1?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos gramos de O_2 se consumen por gramo de octano, C_8H_{18}, en la combustión del octano?

4.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué afirmaciones son correctas aplicadas a la reacción: $2\ H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$? Explique su deducción.

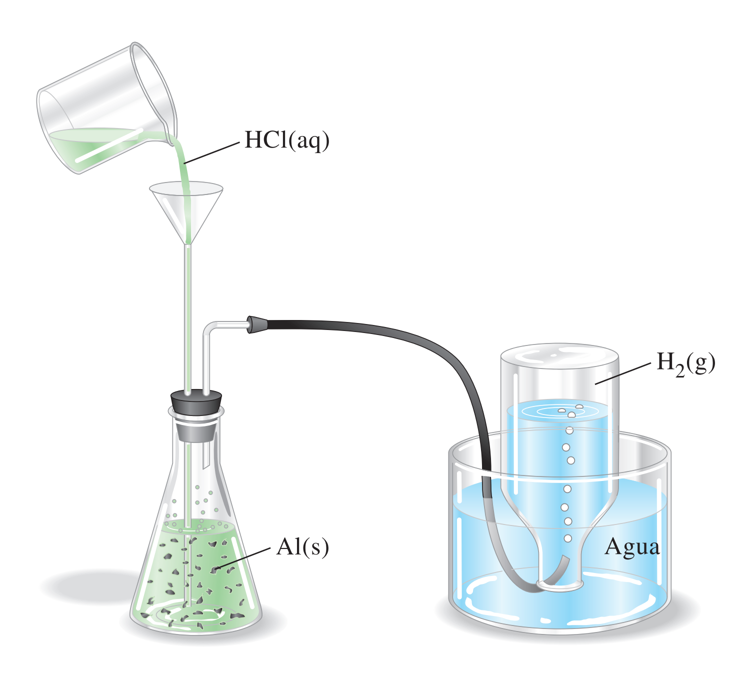
(a) Se producen 3 mol de S por mol de H_2S.
(b) Se producen 3 g de S por cada gramo de SO_2 consumido.
(c) Se produce 1 mol de H_2O por mol de H_2S consumido.
(d) Dos tercios del S producido, procede del H_2S.
(e) El número de moles de productos formados es igual al de reactivos consumidos.
(f) El número de moles de átomos presentes al final de la reacción es igual al número de moles de átomos antes de la reacción.

Lo que proporciona gran variedad a los cálculos estequiométricos es que pueden necesitarse otras muchas conversiones antes y después de la etapa central mol A $\longrightarrow$ mol B del esquema estequiométrico mostrado en la Figura 4.3. En los Ejemplos 4.4 y 4.5 las otras conversiones utilizan masas molares. Otras conversiones utilizan factores como volumen, densidad y composición porcentual. Sin embargo, para completar el cálculo, siempre debemos utilizar el factor estequiométrico apropiado de la ecuación química.

La reacción entre el aluminio sólido, Al(s), y el ácido clorhídrico, HCl(aq), constituye un método sencillo para preparar pequeños volúmenes de gas hidrógeno, $H_2(g)$, en el laboratorio. A continuación se muestra la ecuación ajustada para esta reacción:

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g) \qquad \textbf{(4.2)}$$

La forma de recoger el hidrógeno se muestra en la Figura 4.4. La reacción entre el Al(s) y el HCl(aq) proporciona una gran variedad de cálculos posibles. Los Ejemplos 4.6 y 4.7 están basados en esta reacción.



▲ FIGURA 4.4
La reacción $2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$
Se introduce HCl(aq) en el matraz de la izquierda. La reacción tiene lugar dentro del matraz. El gas $H_2(g)$ liberado se lleva a un aparato de recogida de gases donde desplaza al agua. El hidrógeno es muy poco soluble en agua.

EJEMPLO 4.6 Otros factores de conversión adicionales en un cálculo estequiométrico: el volumen, la densidad y la composición porcentual

Una aleación que se emplea en estructuras de aviones está formada por 93,7 por ciento de Al y 6,3 por ciento en masa de Cu. La aleación tiene una densidad de 2,85 g/cm^3. Una pieza de 0,691 cm^3 de esta aleación reacciona con un exceso de HCl(aq). Si suponemos que *todo* el Al pero *nada* del Cu reacciona con el HCl(aq), ¿qué masa de H_2 se obtiene? *Véase* la reacción (4.2).

Planteamiento

El planteamiento más sencillo se muestra a continuación. Cada flecha numerada se refiere a un factor de conversión que cambia la unidad de la izquierda a la unidad de la derecha.

$$\text{cm}^3 \text{ aleación} \xrightarrow{1} \text{g aleación} \xrightarrow{2} \text{g Al} \xrightarrow{3} \text{mol Al} \xrightarrow{4} \text{mol H}_2 \xrightarrow{5} \text{g H}_2\text{C}$$

Podemos hacer este cálculo en cinco etapas distintas, o en una sola, en la que se escriben en forma secuencial cinco conversiones.

Resolución

Usando el procedimiento en 5 pasos, se procederá a:

Convertir el volumen de aleación en gramos de aleación usando la densidad como factor de conversión.

$$?\text{ g aleación} = 0{,}691\text{ cm}^3\text{ aleación} \times \frac{2{,}85\text{ g aleación}}{1\text{ cm}^3\text{ aleación}} = 0{,}97\text{ g aleación}$$

Convertir los gramos de aleación en gramos de Al usando la composición porcentual como factor de conversión.

$$?\text{ g Al} = 1{,}97\text{ g aleación} \times \frac{93{,}7\text{ g Al}}{100\text{ g aleación}} = 1{,}85\text{ g Al}$$

Convertir los gramos de Al en moles de Al usando la masa molar como factor de conversión.

$$?\text{ mol Al} = 1{,}85\text{ g Al} \times \frac{1\text{ mol Al}}{26{,}98\text{ g Al}} = 0{,}0684\text{ mol Al}$$

Convertir los moles de Al en moles de H_2 usando el factor estequiométrico.

$$?\text{ mol H}_2 = 0{,}0684\text{ mol Al} \times \frac{3\text{ mol H}_2}{2\text{ mol Al}} = 0{,}103\text{ mol H}_2$$

Convertir los moles de H_2 en gramos de H_2 usando la masa molar como factor de conversión.

$$?\text{ g H}_2 = 0{,}103\text{ mol H}_2 \times \frac{2{,}016\text{ g H}_2}{1\text{ mol H}_2} = 0{,}207\text{ g H}_2$$

Se aconseja guardar los resultados intermedios sin redondeo. Cuando se combinan todos los pasos en un solo cálculo, no hay que escribir los resultados intermedios y disminuyen los errores de redondeo.

$$?\text{ g H}_2 = 0{,}691\text{ cm}^3\text{ aleación} \times \frac{2{,}85\text{ g aleación}}{1\text{ cm}^3\text{ aleación}} \times \frac{93{,}7\text{ g Al}}{100\text{ g aleación}} \times \frac{1\text{ mol Al}}{26{,}98\text{ g Al}} \times \frac{3\text{ mol H}_2}{2\text{ mol Al}} \times \frac{2{,}016\text{ g H}_2}{1\text{ mol H}_2} = 0{,}207\text{ g H}_2$$

Conclusión

Las unidades se cancelan adecuadamente, pero comprobemos que el resultado es razonable. Las masas molares del Al y del H_2 son aproximadamente 27 g/mol y 2 g/mol. La Ecuación (4.2) nos dice que 1 mol de Al, que pesa 27 g, produce 1,5 mol de H_2, que pesan $1{,}5 \times 2 = 3$ g. Por consiguiente, 27 g de Al producen aproximadamente 3 g de H_2. En este ejemplo, tenemos menos de 2,7 g de Al; por lo que debemos esperar menos de 0,3 g de H_2. La respuesta, 0,207 g de H_2, es razonable.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué volumen de la aleación aluminio-cobre descrita en el Ejemplo 4.6 debemos disolver en un exceso de HCl(aq) para obtener 1,00 g de H_2?

(*Sugerencia:* se puede considerar este caso como el «inverso» del Ejemplo 4.6.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Otra muestra de la aleación aluminio-cobre descrita en el Ejemplo 4.6 proporcionó 1,31 g de H_2. ¿cuántos gramos de cobre había en la muestra?

EJEMPLO 4.7 Otros factores de conversión en un cálculo estequiométrico: volumen, densidad y composición de una disolución

Una disolución de ácido clorhídrico contiene 28,0 por ciento en masa de HCl y tiene una densidad de 1,14 g/mL. ¿Qué volumen de esta disolución se necesita para reaccionar completamente con 1,87 g de Al según la reacción (4.2)?

Planteamiento

El reto aquí es elegir por donde empezar. Aunque el problema se refiere a la disolución de HCl al 28,0 por ciento y con densidad 1,14 g/mL, el comienzo adecuado es la información «que se suministra», 1,87 g de Al. El objetivo de nuestro cálculo es el volumen de una disolución, mL de disolución de HCl.

$$\text{g Al} \xrightarrow{1} \text{mol Al} \xrightarrow{2} \text{mol HCl} \xrightarrow{3} \text{g HCl} \xrightarrow{4} \text{g HCl disolución} \xrightarrow{5} \text{mL HCl disolución}$$

Los factores de conversión del cálculo incluyen (1) la masa molar del Al, (2) los coeficientes estequiométricos de la Ecuación (4.2), (3) la masa molar de HCl, (4) la composición percentúal de la disolución de HCl y (5) la densidad de la disolución de HCl.

Resolución

Usando el procedimiento en 5 pasos, se procederá a:

Convertir los gramos de Al en moles de Al usando la masa molar como factor de conversión.

$$?\ \text{mol Al} = 1{,}87\ \text{g Al} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}} = 0{,}0693\ \text{mol Al}$$

Convertir los moles de Al en moles de HCl usando el factor estequiométrico.

$$?\ \text{mol HCl} = 0{,}0693\ \text{mol Al} \times \frac{6\ \text{mol HCl}}{2\ \text{mol Al}} = 0{,}208\ \text{mol HCl}$$

Convertir los moles de HCl en gramos de HCl usando la masa molar como factor de conversión.

$$?\ \text{g HCl} = 0{,}208\ \text{mol HCl} \times \frac{36{,}46\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} = 7{,}58\ \text{g HCl}$$

Convertir los gramos de HCl en gramos de disolución de HCl usando la composición porcentual en masa, como factor de conversión.

$$?\ \text{g HCl disolución} = 7{,}58\ \text{g HCl} \times \frac{100\ \text{g HCl disolución}}{28{,}0\ \text{g HCl}} = 27{,}1\ \text{g HCl disolución}$$

Convertir los gramos de disolución de HCl en mililitros de disolución de HCl usando la densidad como factor de conversión.

$$?\ \text{mL HCl disolución} = 27{,}1\ \text{g HCl disolución} \times \frac{1\ \text{mL HCl disolución}}{1{,}14\ \text{g HCl disolución}} = 23{,}8\ \text{mL HCl disolución}$$

Si se utiliza una secuencia de conversión se combinan todos los pasos en uno solo.

$$(\text{g Al} \xrightarrow{1} \text{mol Al} \xrightarrow{2} \text{mol HCl} \xrightarrow{3} \text{g HCl} \xrightarrow{4} \text{g HCl disolución} \xrightarrow{5} \text{mL HCl disolución}$$

$$?\ \text{mL HCl disolución} = 1{,}87\ \text{g Al} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}} \times \frac{6\ \text{mol HCl}}{2\ \text{mol Al}} \times \frac{36{,}46\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \times \frac{100{,}0\ \text{g HCl disol.}}{28{,}0\ \text{g HCl}} \times \frac{1\ \text{mL HCl disol.}}{1{,}14\ \text{g HCl disol.}}$$

$$= 23{,}8\ \text{mL HCl disolución}$$

Conclusión

Intentemos establecer si el resultado es razonable rehaciendo el problema a la inversa y usando valores redondeados. Como la densidad de la disolución es aproximadamente 1 g/mL y su concentración es aproximadamente 30% en masa de HCl, una muestra de 24 mL de disolución contendrá aproximadamente 24 × 0,30 = 7,2 g de HCl. La Ecuación (4.2) nos dice que 1 mol de Al, o 27 g, reaccionan con 3 mol de HCl, o 108 g de HCl. Dicho de otra forma, 4 g de HCl reaccionan con 1 g de Al. En este ejemplo, se han utilizado aproximadamente 7,2 g de HCl; por tanto se habrán consumido 7,2 g de HCl × 1 g de Al / 4 g de HCl = 1,8 g de Al. Este valor está muy próximo a la cantidad de Al consumida, por lo que la respuesta, 23,8 mL de disolución de HCl, es razonable.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos mg de H_2 se producen cuando 1 gota (0,05 mL) de la disolución de ácido clorhídrico descrita en el Ejemplo 4.7 reacciona con un exceso de aluminio según la reacción (4.2)?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un vinagre que tiene 4,0 por ciento en masa de CH_3COOH reacciona con carbonato de sodio, produciéndose acetato de sodio, dióxido de carbono y agua. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se producen en la reacción de 5,00 mL de este vinagre reaccionan con un exceso de carbonato de sodio? La densidad del vinagre es 1,01 g/mL

4.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos detallados, determínese qué reacción produce más $O_2(g)$ por gramo de reactivo.

(a) $2\ NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(l) + O_2(g)O$
(b) $2\ Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4\ Ag(s) + O_2(g)$
(c) $2\ HgO(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Hg(l) + O_2(g)$
(d) $2\ Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

4.3 Las reacciones químicas en disolución

La mayoría de las reacciones químicas que se realizan en un laboratorio de química general tienen lugar en disolución. Esto se debe en parte a que la mezcla de los reactivos en disolución ayuda a conseguir el contacto entre átomos, iones o moléculas necesario para que la reacción tenga lugar. Para describir la estequiometría de las reacciones en disolución, se pueden utilizar las mismas ideas que para las otras reacciones. De hecho, esto es lo que hicimos en el Ejemplo 4.7. También necesitamos algunas ideas nuevas que se utilizan específicamente en la estequiometría de las disoluciones.

Uno de los componentes de la disolución, denominado **disolvente**, es el que determina si la disolución es un sólido, líquido o gas. En esta discusión nos limitaremos a las disoluciones en las que el disolvente es el agua líquida, las disoluciones *acuosas*. Los otros componentes de la disolución, los denominados **solutos**, se dice que están disueltos en el disolvente. Al escribir por ejemplo NaCl(aq), estamos describiendo una disolución en la que el agua líquida es el disolvente y NaCl es el soluto. El término *acuoso* no proporciona información sobre las proporciones relativas de NaCl y H_2O en la disolución. Con este propósito vamos a introducir la propiedad *molaridad* que es la más utilizada.

Molaridad

La concentración de una disolución puede ser expresada por medio de su molaridad, que se define como la cantidad de soluto, en moles, por litro de disolución:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{cantidad de soluro (en moles)}}{\text{volumen de disolución (en litros)}}$$

que se puede escribir como:

$$M = \frac{n}{V} \qquad \textbf{(4.3)}$$

◀ El término recomendado por IUPAC para la molaridad es concentración y el símbolo es *C*, aunque *M* es más usado. Asegúrese de distinguir claramente entre la *propiedad* concentración (molaridad) = $C = M = n/V$ y la *unidad* en que se expresa, molaridad = M = mol/L.

donde M es la molaridad en moles por litro (mol/L), n es la cantidad de soluto en moles (mol) y V es el volumen de la disolución en litros (L).

Si 0,440 moles de urea, $CO(NH_2)_2$, se disuelven en suficiente agua para preparar 1,000 L de disolución, la concentración de la disolución o molaridad es

$$\frac{0{,}440\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}{1{,}000\ \text{L disolución}} = 0{,}440\ \text{M}\ CO(NH_2)_2$$

El símbolo M significa *molar*, o mol/L. Una disolución que contiene 0,440 moles de $CO(NH_2)_2$/L es 0,440 M en $CO(NH_2)_2$ o 0,440 molar en $CO(NH_2)_2$. Obsérvese que la molaridad (M) tiene unidades de mol/L o M. En esta obra se utilizará el símbolo M (en cursiva) para representar la molaridad y el símbolo M (en redonda) como abreviatura de la unidad mol/L.

Por otra parte, si en 250 mL de disolución hay 0,110 mol de urea, la disolución también es 0,440 M.

$$\frac{0{,}110\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}{0{,}2500\ \text{L disolución}} = 0{,}440\ \text{M}\ CO(NH_2)_2$$

RECUERDE

que el volumen utilizado en la molaridad es el de la *disolución* y no el del disolvente, ni la suma de volúmenes de disolvente y soluto. Si se añaden 25,0 mL de etanol a 250,0 mL de agua, el volumen de la disolución no será 250 mL y tampoco será 275 mL. En el Capítulo 13 se estudiarán las razones.

Para calcular la concentración debemos determinar la cantidad de soluto en moles a partir de otras magnitudes que sean medibles, tales como la masa de un soluto sólido o el volumen de un soluto líquido. En el Ejemplo 4.8, se establece una relación entre la masa de un soluto líquido y su volumen utilizando la densidad como factor de conversión. A continuación utilizamos la masa molar para convertir la masa del soluto en la cantidad de soluto expresada en moles. También se convierte el volumen de la disolución de mililitros (mL) a litros (L).

La Figura 4.5 ilustra el método más frecuente para preparar una disolución. Se pesa una muestra sólida y se disuelve en suficiente agua para preparar un volumen conocido de disolución, 250,0 mL en este caso. Un vaso de precipitados de 250 mL no garantiza suficiente precisión a la medida del volumen. En la Sección 1.6 se discutió que se comete un error sistemático porque el vaso de precipitados no está calibrado con suficiente precisión. (El error puede ser de 10 o 20 mL, o incluso más.) Para disolver el soluto en agua y llevar su volumen a 250 mL podría usarse una probeta (cilindro graduado), pero tampoco tiene precisión suficiente. Aunque la probeta está calibrada con mayor precisión que el vaso de precipitados, el error puede ser todavía de 1 o 2 mL, o más. Sin embargo, cuando se llena un matraz aforado (fiola) como el de la Figura 4.5, hasta la marca o aforo su volumen es de 250,0 mL con un error de 0,1 mL solamente.

Cuando se conoce la molaridad de una disolución con precisión, se puede calcular la cantidad de soluto que existe en un volumen de disolución, medido con precisión, usando la siguiente ecuación:

$$n = M \times V \qquad \textbf{(4.4)}$$

La expresión anterior es equivalente a la Ecuación (4.3), pero la Ecuación (4.4) enfatiza que la molaridad, M, es un factor de conversión para convertir los litros de disolución en moles de soluto. En el Ejemplo 4.9 se utiliza la molaridad como un factor de conversión para determinar la masa de soluto necesaria para preparar la disolución del Ejemplo 4.5.

EJEMPLO 4.8 Cálculo de la molaridad a partir de magnitudes medibles

Se prepara una disolución disolviendo 25,0 mL de etanol, CH_3CH_2OH ($d = 0{,}789$ g/mL), en agua suficiente para preparar 250,0 mL de disolución. ¿Cuál es la molaridad del etanol en la disolución?

Planteamiento

Para determinar la molaridad debemos calcular en primer lugar cuántos moles de etanol hay en la muestra de 25,0 mL de etanol puro. Este cálculo requiere las siguientes conversiones: mL de etanol $\xrightarrow{1}$ g de etanol $\xrightarrow{2}$ moles de etanol. La primera conversión requiere la densidad como factor de conversión, y la segunda, la masa molar. A continuación se puede calcular la molaridad de la disolución por medio de la Ecuación (4.3).

Resolución

La cantidad de etanol en la muestra de 25,0 mL de etanol puro se calcula a continuación, en una sola línea.

$$? \text{ mol } CH_3CH_2OH = 25{,}0 \text{ mL } CH_3CH_2OH \times \frac{0{,}789 \text{ g } CH_3CH_2OH}{1 \text{ mL } CH_3CH_2OH} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{46{,}07 \text{ g } CH_3CH_2OH} = 0{,}428 \text{ mol } CH_3CH_2OH$$

Para aplicar la definición de molaridad dada en la expresión (4.3), observe que 250,0 mL = 0,2500 L.

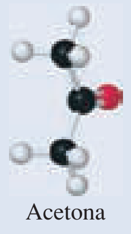
$$\text{molaridad} = \frac{0{,}428 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{0{,}2500 \text{ L disol.}} = 1{,}71 \text{ M } CH_3CH_2OH$$

Conclusión

Es importante incluir las unidades en este cálculo para asegurar que el resultado se obtiene con las unidades correctas. Cuando se trata de solutos líquidos, hay que distinguir entre mL de soluto y mL de disolución.

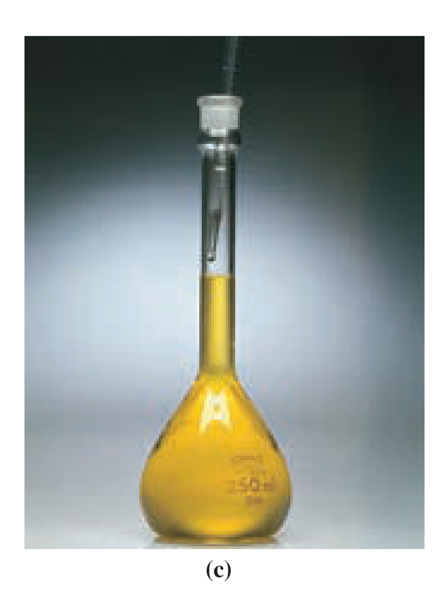
EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 22,3 g de acetona (véase el modelo) se disuelve en suficiente agua para preparar 1,25 L de disolución. ¿Cuál es la molaridad de la acetona en esta disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: 15,0 mL de ácido acético, CH_3COOH (d = 1,048 g/mL) se disuelven en suficiente agua para preparar 500,0 mL de disolución. ¿Cuál es la molaridad del ácido acético en la disolución?


Acetona

(a)

(b)



(c)

▲ FIGURA 4.5

Preparación de una disolución de K_2CrO_4 0,250 M. Ilustración del Ejemplo 4.9

La disolución no puede prepararse simplemente añadiendo 12,1 g de K_2CrO_4(s) a 250,0 mL de agua. Se debe (a) en primer lugar introducir la masa de K_2CrO_4(s), previamente pesada, en un matraz aforado limpio y seco; (b) el K_2CrO_4(s) se disuelve en un volumen de agua inferior a 250 mL y (c) se llena cuidadosamente el matraz aforado hasta el enrase de 250 mL, añadiendo, gota a gota, el agua necesaria.

EJEMPLO 4.9 Cálculo de la masa del soluto en una disolución de molaridad conocida

Deseamos preparar 0,2500 L (250,0 mL) exactamente de una disolución acuosa de K_2CrO_4 0,250 M. ¿Qué masa de K_2CrO_4 debemos utilizar? (*véase* la Figura 4.5).

Planteamiento

La secuencia de conversión es: L disolución → mol K_2CrO_4 → g K_2CrO_4. El primer factor de conversión es la molaridad de la disolución (en azul), y el segundo es la masa molar de K_2CrO_4.

Resolución

$$? \text{ g } K_2CrO_4 = 0{,}2500 \text{ L disol.} \times \frac{0{,}250 \text{ mol } K_2CrO_4}{1 \text{ L disol.}} \times \frac{194{,}2 \text{ g } K_2CrO_4}{1 \text{ mol } K_2CrO_4}$$

$$= 12{,}1 \text{ g } K_2CrO_4$$

Conclusión

El resultado tiene las unidades correctas. Intentemos comprobar si el resultado es razonable rehaciendo el problema a la inversa y usando valores redondeados. Como la masa molar de K_2CrO_4 es aproximadamente 200 g/mol y la masa de la muestra aproximadamente 12 g, la cantidad de sustancia, K_2CrO_4, en la muestra es aproximadamente 12 / 200 = 6 / 100 = 0,06 mol. La molaridad aproximada es 0,06 / 0,250 = 0,24 mol/L. Esta estimación es muy próxima a la verdadera molaridad, por consiguiente podemos estar seguros que la respuesta, 12,1 g de K_2CrO_4,es correcta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La molaridad de una disolución acuosa saturada de $NaNO_3$ a 25 °C es 10,8 M. ¿Qué masa de $NaNO_3$ hay en 125 mL de esta disolución a 25 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué masa de $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ se necesitan para preparar 355 mL de una disolución de Na_2SO_4 0,445 M?

▶ Una *disolución concentrada* contiene una cantidad relativamente grande de soluto disuelto; una *disolución diluida* contiene una cantidad relativamente pequeña.

RECUERDE

que la Ecuación (4.5) se aplica solo a los problemas de dilución. Una expresión equivalente, utilizando los subíndices 1 y 2 en lugar de i y f es: $M_1V_1 = M_2V_2$. Algunos estudiantes utilizan equivocadamente $M_1V_1 = M_2V_2$ para convertir los moles de una sustancia 1 en moles de sustancia 2, en un problema de estequimetría. Para evitar este error se recomienda usar siempre los subíndices i y f para la Ecuación (4.5), o incluso mejor, usar los subíndices «dil» para diluido, y «conc» para concentrado: $M_{dil}V_{dil} = M_{conc}V_{conc}$.

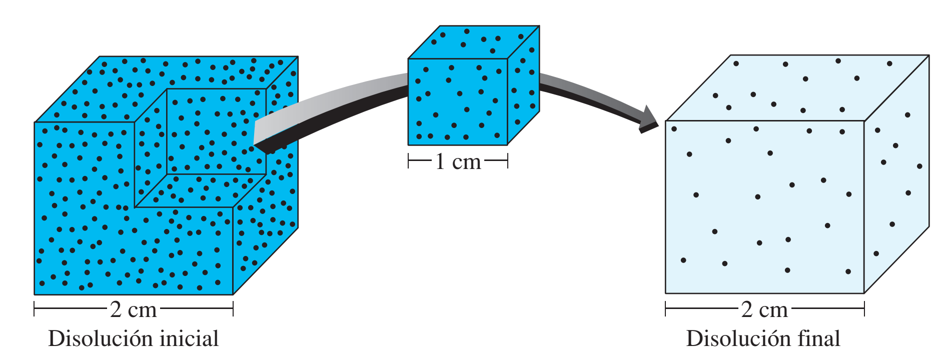
Dilución de una disolución

En los almacenes y laboratorios de química suelen verse hileras de botellas llenas de las disoluciones que se utilizan en las reacciones químicas. Sin embargo, no resulta práctico almacenar disoluciones con una gran variedad de valores de la concentración. Lo que se hace es almacenar disoluciones bastante concentradas, que se utilizan para preparar disoluciones más diluidas, añadiéndoles agua. El principio de la dilución, que probablemente ya haya comprendido, es que el mismo soluto contenido en la disolución más concentrada se distribuye en todo el volumen de la disolución diluida final. (*véase* la Figura 4.6).

Cuando una disolución se diluye la cantidad de soluto *permanece constante*. Si escribimos la Ecuación (4.4) para la disolución de partida o inicial (i) obtenemos $n_i = M_iV_i$; para la disolución final (f) obtenemos $n_f = M_fV_f$. Como n_i es igual a n_f, se obtiene el siguiente resultado:

$$M_iV_i = M_fV_f \qquad \textbf{(4.5)}$$

La Figura 4.7 ilustra el procedimiento empleado en el laboratorio para preparar una disolución por dilución. El Ejemplo 4.10 explica el cálculo que habría que hacer.



▲ FIGURA 4.6
Representación de la dilución de una disolución
La disolución final se prepara extrayendo 1/8 de la disolución inicial (1 cm^3) y diluyéndolo con agua hasta un volumen de 8 cm^3. El número de puntos en los 8 cm^3 de la disolución final representa el número de partículas de soluto y es el mismo que en 1 cm^3 de la disolución inicial.

EJEMPLO 4.10 Preparación de una disolución por dilución

Un determinado procedimiento de química analítica requiere utilizar una disolución de K_2CrO_4 0,0100 M. ¿Qué volumen de disolución de K_2CrO_4 0,250 M debemos diluir con agua para preparar 0,2500 L de disolución de K_2CrO_4 0,0100 M?

Planteamiento

Calcule en primer lugar la cantidad de K_2CrO_4 que debe estar presente en la disolución *final*. Después calcule el volumen de disolución de K_2CrO_4 0,250 M que contiene esa cantidad de K_2CrO_4.

Resolución

Primero calcularemos la cantidad de soluto que debe estar presente en la disolución final.

$$?\ \text{mol } K_2CrO_4 = 0{,}2500\ \text{L disolución} \times \frac{0{,}0100\ \text{mol } K_2CrO_4}{1\ \text{L disolución}} = 0{,}00250\ \text{mol } K_2CrO_4$$

Después calcularemos el volumen de disolución 0,250 M de K_2CrO_4 que contiene 0,00250 mol de K_2CrO_4.

$$?\ \text{L disolución} = 0{,}00250\ \text{mol } K_2CrO_4 \times \frac{1\ \text{L disolución}}{0{,}250\ \text{mol } K_2CrO_4} = 0{,}0100\ \text{L disolución}$$

Un procedimiento alternativo sería utilizar la Ecuación (4.5). Se conoce el volumen de disolución que se desea preparar ($V_f = 250{,}0$ mL) y las concentraciones de las disoluciones final (0,0100 M) e inicial (0,250 M). Se necesita obtener el volumen inicial V_i. Observe que, aunque al deducir la Ecuación (4.5) se expresó el volumen en litros, se puede utilizar cualquier unidad de volumen, siempre que se usen las mismas unidades para V_i y V_f (mililitros en este caso). El término necesario para convertir los volúmenes a litros aparecería en los dos lados de la ecuación y se cancelaría.

$$V_i = V_f \times \frac{M_f}{M_i} = 250{,}0\ \text{mL} \times \frac{0{,}0100\ \text{M}}{0{,}250\ \text{M}} = 10{,}0\ \text{mL}$$

Conclusión

Hagamos el problema a la inversa. Si diluimos con agua 10,0 mL de disolución de K_2CrO_4 0,250 M hasta 0,250 L, la concentración de la disolución diluida es $0{,}010\ \text{L} \times 0{,}250\ \text{mol L}^{-1}/0{,}250\ \text{L} = 0{,}010\ \text{mol/L}$. Esta es la molaridad deseada; por consiguiente, la respuesta, 10,0 mL de disolución de K_2CrO_4 0,250 M, es correcta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un volumen de 15,00 mL de la disolución de K_2CrO_4 0,450 M se diluye hasta 100,00 mL. ¿Cuál es la concentración de la nueva disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un vaso de precipitados con 275 mL de una disolución de NaCl 0,105 M se dejó destapado durante cierto tiempo y el volumen disminuyó hasta 237 mL, debido a la evaporación del agua. ¿Cuál es la nueva concentración de la disolución?

(a)

(b)

(c)

▲ FIGURA 4.7
Preparación de una disolución por dilución. Ilustración del Ejemplo 4.10
(a) Se utiliza una pipeta para extraer una muestra de 10,0 mL de K_2CrO_4(aq) 0,250 M. (b) La pipeta con K_2CrO_4 0,250 M se vacía en un matraz aforado de 250,0 mL (c) A continuación se añade agua hasta que la disolución alcance el enrase del cuello del matraz. En ese momento la disolución es 0,0100 M en K_2CrO_4.

4.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos detallados, y suponiendo que los volúmenes de las disoluciones y agua son aditivos, determine la molaridad de la disolución final como resultado de

(a) Añadir 200,0 mL de agua a 100,0 mL de disolución de NaCl 0,150 M;
(b) Evaporar 50,0 mL de agua de 250,0 mL de una disolución de $C_{12}H_{22}O_{11}$ 0,800 M;
(c) Mezclar 150,0 mL de disolución de KCl 0,270 M con 300,0 mL de disolución de KCl 0,135 M.

Estequiometría de las reacciones en disolución

El factor de conversión clave del Ejemplo 4.11 es el mismo que en los ejemplos anteriores de estequiometría, el factor estequiométrico adecuado. La diferencia con estos ejemplos es la necesidad de utilizar la molaridad como factor de conversión del volumen de la disolución a la cantidad de reactivo en moles, antes de aplicar el factor estequiométrico.

En el Capítulo 5, veremos otros ejemplos adicionales de cálculos estequiométricos en los que intervienen disoluciones.

EJEMPLO 4.11 Relación entre la masa de un producto y el volumen y molaridad de la disolución de un reactivo

Una pipeta de 25,00 mL se llena con una disolución de K_2CrO_4(aq) 0,250 M. Este volumen se añade a un exceso de $AgNO_3$(aq). ¿Qué masa de Ag_2CrO_4(s) precipitará de la disolución?

$$K_2CrO_4(aq) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,KNO_3(aq)$$

Planteamiento

Se pone un exceso de $AgNO_3$(aq) para que se consuma todo el K_2CrO_4 existente en la muestra de 25,00 mL de disolución de K_2CrO_4(aq) 0,250 M. Los cálculos comenzarán con un volumen de 25,00 mL y terminarán con una masa de Ag_2CrO_4 expresada en gramos. La secuencia de conversión es: mL de disolución $\longrightarrow$ L de disolución $\longrightarrow$ moles de K_2CrO_4 $\longrightarrow$ moles de Ag_2CrO_4 $\longrightarrow$ gramos de Ag_2CrO_4.

Resolución

Resolvamos este problema paso a paso:

Convierta el volumen de K_2CrO_4(aq) de mL a L y utilizar la molaridad como un factor de conversión entre volumen de disolución y moles de soluto (*véase* el Ejemplo 4.10).

$$?\ \text{mol}\ K_2CrO_4 = 25{,}00\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \times \frac{0{,}250\ \text{mol}\ K_2CrO_4}{1\ \text{L}} = 6{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CrO_4$$

Utilice un factor estequiométrico de la ecuación química para convertir la cantidad de K_2CrO_4 en cantidad de Ag_2CrO_4.

$$?\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4 = 6{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ K_2CrO_4 \times \frac{1\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol}\ K_2CrO_4} = 6{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4$$

Utilice la masa molar para pasar de cantidad a gramos de Ag_2CrO_4.

$$?\ \text{g}\ Ag_2CrO_4 = 6{,}25 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4 \times \frac{331{,}7\ \text{g}\ Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4} = 2{,}07\ \text{g}\ Ag_2CrO_4$$

El mismo resultado puede obtenerse combinando todos los pasos en una sola línea de cálculo.

$$?\ \text{g}\ Ag_2CrO_4 = 25{,}00\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \times \frac{0{,}250\ \text{mol}\ K_2CrO_4}{1\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol}\ K_2CrO_4} \times \frac{331{,}7\ \text{g}\ Ag_2CrO_4}{1\ \text{mol}\ Ag_2CrO_4} = 2{,}07\ \text{g}\ Ag_2CrO_4$$

Conclusión

Las unidades se cancelan de forma correcta, lo cual es siempre una buena señal. Como en otros casos, hagamos el problema a la inversa usando números redondeados. Una muestra de 2 g de Ag_2CrO_4 contiene 2/332 = 0,006 mol de Ag_2CrO_4. La cantidad de K_2CrO_4 en los 25 mL de disolución de K_2CrO_4 es también 0,006 mol; por tanto, la molaridad de la disolución de K_2CrO_4 es aproximadamente 0,006 mol/0,025 L = 0,24 M. Este resultado está muy próximo a la verdadera molaridad (0,250 M) por lo que podemos afirmar con confianza que el resultado de la masa de Ag_2CrO_4 es correcto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos mililitros de la disolución de K_2CrO_4 0,250 M deben añadirse a un exceso de $AgNO_3$(aq) para obtener 1,50 g de Ag_2CrO_4?

(*Sugerencia*: considere que éste es el caso inverso del Ejemplo 4.11.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos mililitros de una disolución de $AgNO_3$(aq) 0,150 M son necesarios para reaccionar completamente con 175 mL de disolución de K_2CrO_4(aq) 0,0855 M?¿Qué masa de Ag_2CrO_4(s) se obtiene?

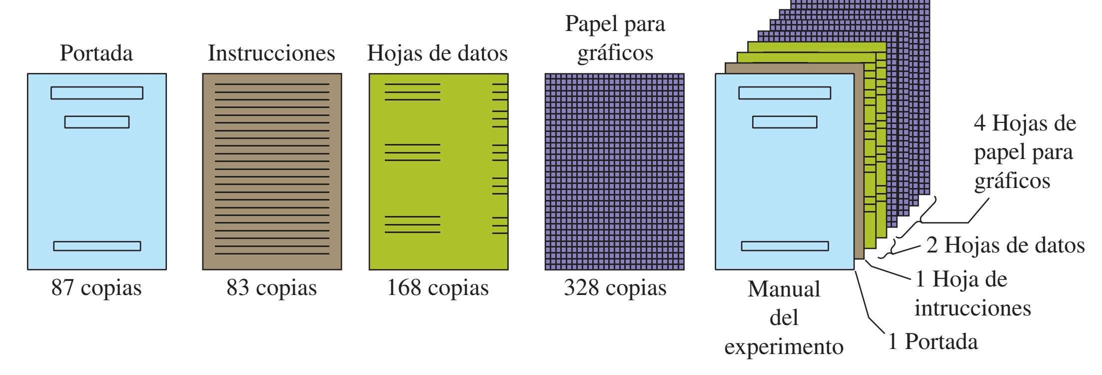
4.4 Determinación del reactivo limitante

Cuando todos los reactivos se consumen en una reacción química de forma completa y simultánea se dice que los reactivos están en **proporciones estequiométricas**, es decir, en proporciones molares fijadas por los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada. Algunas veces se exige esta condición, por ejemplo en algunos análisis químicos. Otras veces como en una reacción de precipitación, uno de los reactivos se transforma completamente en productos porque se utiliza un *exceso* de todos los demás reactivos. El reactivo que se consume por completo, llamado **reactivo limitante**, determina las cantidades de productos que se forman. En el Ejemplo 4.11, el K_2CrO_4 es el reactivo limitante y el $AgNO_3$ está presente en exceso. Hasta ahora se ha especificado el o los reactivos en exceso e implícitamente el reactivo limitante. En algunos casos, sin embargo, el reactivo limitante no se indica explícitamente, es decir se dan las cantidades de dos o más reactivos y es necesario establecer cuál es el reactivo limitante como se sugiere en la analogía de la Figura 4.8.

◀ Entendemos por *exceso de un reactivo* que hay más reactivo presente que el que se consume en la reacción y que, transcurrida esta, queda reactivo sobrante.

◀ A los productos químicos se les denomina, a veces, *reactivos* y al que controla o limita el avance de una reacción se le llama, *reactivo limitante*.

A veces en un problema de reactivo limitante nos interesa determinar cuánto queda sin reaccionar de un reactivo en exceso o la cantidad de producto que se forma. Este cálculo se muestra en el Ejemplo 4.13.



▲ FIGURA 4.8
Una analogía de la determinación del reactivo limitante en una reacción química: preparación de un manual para un experimento
A partir del número de copias disponibles y las instrucciones para confeccionar el manual, se concluye que solamente pueden prepararse 82 manuales completos y que el papel para gráficos es el reactivo limitante.

EJEMPLO 4.12 Determinación del reactivo limitante en una reacción

El tricloruro de fósforo, PCl_3, es un compuesto importante desde el punto de vista comercial, utilizado en la fabricación de pesticidas, aditivos para la gasolina y otros muchos productos. La figura al margen muestra el modelo de bolas y barras para la molécula PCl_3. El PCl_3 líquido se obtiene por combinación directa del fósforo y el cloro.

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$$

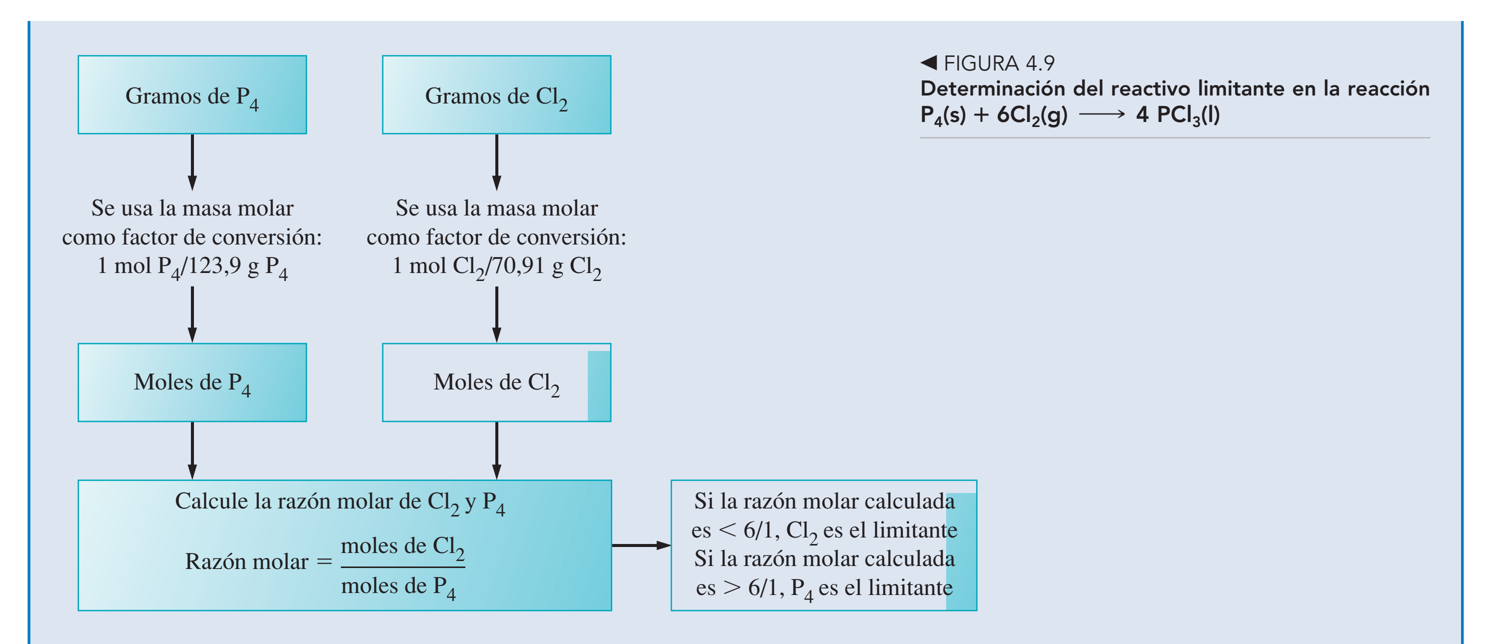
¿Qué masa de $PCl_3(l)$ se forma en la reacción de 125 g de P_4 con 323 g de Cl_2?

Planteamiento

Se precisan los siguientes factores de conversión: moles del reactivo limitante → moles de PCl_3 → gramos de PCl_3. La clave para resolver este problema es identificar correctamente el reactivo limitante. La Figura 4.9 muestra un esquema para comparar la relación molar inicial de los reactivos, con la relación molar con la que se combinan dichos reactivos; 6 mol de Cl_2 con 1 mol de P_4. Si hay más de 6 mol de Cl_2 por mol de P_4, el cloro está en exceso y el P_4 será el reactivo limitante. Por contrario, si hay menos de 6 mol de Cl_2 por mol de P_4, el cloro será el reactivo limitante.

Tricloruro de fósforo

(continúa)



◀ FIGURA 4.9
Determinación del reactivo limitante en la reacción $P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4\ PCl_3(l)$

Resolución

$$? \text{ mol } Cl_2 = 323 \text{ g } Cl_2 \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{70{,}91 \text{ g } Cl_2} = 4{,}56 \text{ mol } Cl_2; \qquad ? \text{ mol } P_4 = 125 \text{ g } P_4 \times \frac{1 \text{ mol } P_4}{123{,}9 \text{ g } P_4} = 1{,}01 \text{ mol } P_4$$

Se ve claramente que hay menos de 6 mol de Cl_2 por mol de P_4. El cloro es el reactivo limitante. Solo queda calcular la masa de PCl_3 formada en la reacción de 323 g de Cl_2 con un exceso de P_4.

Una vez identificado el Cl_2 como reactivo limitante, se puede completar el cálculo paso a paso.

Convertir los gramos de Cl_2 en moles de Cl_2 usando la masa molar del Cl_2.

$$? \text{ mol } Cl_2 = 323 \text{ g } Cl_2 \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{70{,}91 \text{ g } Cl_2} = 4{,}56 \text{ mol } Cl_2$$

Convertir los moles de Cl_2 en moles de PCl_3 usando el factor estequiométrico.

$$? \text{ mol } PCl_3 = 4{,}56 \text{ mol } Cl_2 \times \frac{4 \text{ mol } PCl_3}{6 \text{ mol } Cl_2} = 3{,}04 \text{ mol } PCl_3$$

Convertir los moles de PCl_3 en gramos de PCl_3 usando la masa molar del PCl_3.

$$? \text{ g } PCl_3 = 3{,}04 \text{ mol } PCl_3 \times \frac{137{,}3 \text{ g } PCl_3}{1 \text{ mol } PCl_3} = 417 \text{ g } PCl_3$$

Usando la secuencia de conversión se pueden combinar los tres pasos en uno solo.

$$? \text{ g } PCl_3 = 323 \text{ g } Cl_2 \times \frac{1 \text{ mol } Cl_2}{70{,}91 \text{ g } Cl_2} \times \frac{4 \text{ mol } PCl_3}{6 \text{ mol } Cl_2} \times \frac{137{,}3 \text{ g } PCl_3}{1 \text{ mol } PCl_3} = 417 \text{ g } PCl_3$$

Conclusión

Otro método que conduce al mismo resultado consiste en hacer dos cálculos separados: el cálculo de la masa de PCl_3 producida por la reacción de 323 g de Cl_2 con un exceso de P_4 (= 417 g de PCl_3) y el cálculo de la masa de PCl_3 producida por la reacción de 125 g de P_4 con un exceso de Cl_2 (= 554 g de PCl_3). Solo puede haber una respuesta correcta que es el valor *más pequeño*. La ventaja de este método es que se puede generalizar a reacciones con muchos reactivos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Si en el Ejemplo 4.12 se hacen reaccionar 215 g de P_4 con 725 g de Cl_2, ¿cuántos gramos de PCl_3 se formarían?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si se hacen reaccionar PCl_3, Cl_2 y P_4O_{10}, en cantidad de 1,00 kg cada uno, ¿cuántos kilogramos de $POCl_3$ se formarán?

$$6\ PCl_3(l) + 6\ Cl_2(g) + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 10\ POCl_3(l)$$

EJEMPLO 4.13 Determinación de la cantidad de reactivo o reactivos en exceso que queda después de la reacción

¿Qué masa de P_4 queda en exceso después de producirse la reacción del Ejemplo 4.12?

Planteamiento

Se estableció en el Ejemplo 4.12 que el reactivo limitante era el Cl_2 y que el P_4 estaba en exceso. La clave de este problema es calcular la masa de P_4 consumida, que puede hacerse o bien a partir del Cl_2 consumido o bien a partir del PCl_3 producido. Empezando con la masa de Cl_2 consumido y usando la siguiente secuencia de conversión para calcular la masa de P_4 consumida.

$$\text{gramos de } Cl_2 \longrightarrow \text{moles de } Cl_2 \longrightarrow \text{moles de } P_4 \longrightarrow \text{gramos de } P_4$$

La masa de P_4 que queda se calcula restando la masa consumida de la masa total de P_4.

Resolución

Calculamos la masa de P_4 consumida con la siguiente secuencia.

Convertir los gramos de Cl_2 en moles de Cl_2 usando la masa molar del Cl_2.

$$?\ \text{mol } Cl_2 = 323\ \text{g } Cl_2 \times \frac{1\ \text{mol } Cl_2}{70{,}91\ \text{g } Cl_2} = 4{,}56\ \text{mol } Cl_2$$

Convertir los moles de Cl_2 en moles de P_4 usando el factor estequiométrico.

$$?\ \text{mol } P_4 = 4{,}56\ \text{mol } Cl_2 \times \frac{1\ \text{mol } P_4}{6\ \text{mol } Cl_2} = 0{,}759\ \text{mol } P_4$$

Convertir los moles de P_4 en gramos de P_4 usando la masa molar del P_4.

$$?\ \text{g } P_4 = 0{,}759\ \text{mol } P_4 \times \frac{123{,}9\ \text{g } P_4}{1\ \text{mol } P_4} = 94{,}1\ \text{g } P_4$$

La secuencia de conversión sería:

$$?\ \text{g } P_4 = 323\ \text{g } Cl_2 \times \frac{1\ \text{mol } Cl_2}{70{,}91\ \text{g } Cl_2} \times \frac{1\ \text{mol } P_4}{6\ \text{mol } Cl_2} \times \frac{123{,}9\ \text{g } P_4}{1\ \text{mol } P_4} = 94{,}1\ \text{g } P_4$$

La siguiente secuencia muestra que se obtiene el mismo resultado comenzando con la masa de PCl_3 producido.

$$?\ \text{g } P_4 = 417\ \text{g } PCl_3 \times \frac{1\ \text{mol } PCl_3}{137{,}3\ \text{g } PCl_3} \times \frac{1\ \text{mol } P_4}{4\ \text{mol } PCl_3} \times \frac{123{,}9\ \text{g } P_4}{1\ \text{mol } P_4} = 94{,}1\ \text{g } P_4$$

La masa de P_4 que queda después de la reacción es simplemente la diferencia entre la que había presente originalmente y la consumida, es decir,

$$125\ \text{g de } P_4 \text{ iniciales} - 94{,}1\ \text{g de } P_4 \text{ consumidos} = 31\ \text{g de } P_4 \text{ que quedan}$$

Conclusión

Se puede comprobar que el resultado es correcto utilizando la ley de conservación de la masa. La masa total de los reactivos en la reacción (323 g + 125 g = 448 g) debe ser igual a la masa de los productos (417 g), más la masa de P_4 remanente. Por consiguiente, la masa de P_4 remanente es 448 g – 417 g = 31 g. Al hacer la resta, la cantidad con menos cifras después de la coma será la que determina las cifras decimales que deben ponerse en la respuesta final. Como no hay cifras después de la coma en 125, no se puede poner ninguna cifra decimal en 31.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En el Ejemplo práctico 4.12 A, ¿qué reactivo está en exceso y qué masa de ese reactivo queda después de producirse la reacción de obtención de PCl_3?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si se hacen reaccionar 12,2 g de H_2 y 154 g de O_2, ¿qué gas y en qué cantidad queda en exceso después de la reacción?

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

4.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Supóngase que reaccionan completamente 1,0 mol de $NH_3(g)$ y 1,0 mol de $O_2(g)$, produciendo solamente $NO(g)$ y $H_2O(l)$. Indique si es correcta alguna de las siguientes afirmaciones: **(a)** se produce 1,0 mol de $NO(g)$, **(b)** se producen 4,0 mol de $NO(g)$, **(c)** se producen 1,5 mol de $H_2O(l)$, **(d)** se consume todo el $O_2(g)$, **(e)** el $NH_3(g)$ es el reactivo limitante.

4.5 Otros aspectos prácticos de la estequiometría de la reacción

Hay otros aspectos acerca de la estequiometría de la reacción que interesan tanto en el laboratorio como en la planta de fabricación. Uno de ellos es que las cantidades de los productos que se calculan para una reacción pueden no coincidir con las que realmente se obtienen. Concretamente, la cantidad de un producto puede ser inevitablemente menor de lo que se espera. También puede ocurrir que el camino para obtener un producto requiera llevar a cabo varias reacciones de forma consecutiva. Por último, en algunos casos, pueden tener lugar dos o más reacciones de forma simultánea.

Rendimiento teórico, rendimiento real y rendimiento porcentual

El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto que se espera, calculada a partir de las cantidades dadas de los reactivos. La cantidad de producto que realmente se obtiene se llama **rendimiento real**. El **rendimiento porcentual** se define como

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad \textbf{(4.6)}$$

En muchas reacciones el rendimiento real es casi exactamente igual al rendimiento teórico y se dice que las reacciones son *cuantitativas*. Estas reacciones se pueden utilizar para llevar a cabo análisis químicos cuantitativos. Por otra parte, en algunas reacciones el rendimiento real es menor que el rendimiento teórico, siendo el rendimiento porcentual menor del 100 por cien. El rendimiento puede ser menor del 100 por cien por muchos motivos. (1) El producto de la reacción rara vez aparece en forma pura y se puede perder algo de producto al manipularlo en las etapas de purificación necesarias. Esto reduce el rendimiento. (2) En muchos casos los reactivos pueden participar en otras reacciones distintas de la que nos interesa. Estas son las llamadas **reacciones secundarias** y los productos no deseados se llaman **subproductos**. El rendimiento del producto principal se reduce en la misma medida en que tienen lugar estas reacciones secundarias. (3) Finalmente, si tiene lugar una reacción reversible, parte del producto que se espera puede reaccionar para dar nuevamente los reactivos y, de nuevo, el rendimiento es menor de lo esperado.

A veces el rendimiento aparente es mayor del 100 por cien. Como no puede obtenerse algo de la nada, esta situación normalmente pone de manifiesto un error en la técnica utilizada. Algunos productos se forman por precipitación de una disolución. El producto puede estar humedecido por el disolvente, obteniéndose para el producto húmedo una masa mayor de lo esperado. Si se seca mejor el producto, se obtendrá una determinación más exacta del rendimiento. Otra posibilidad es que el producto esté contaminado con un reactivo en exceso o con un subproducto. Esto hace que la masa del producto parezca mayor de lo esperado. En cualquier caso, un producto debe ser purificado antes de determinar el rendimiento.

En el Ejemplo 4.14, establecemos los rendimientos teórico, real y porcentual de un importante proceso industrial.

Si se sabe que un rendimiento va a ser menor del 100 por cien, es necesario reajustar las cantidades de los reactivos a utilizar para obtener la cantidad deseada de producto. Es decir, no se puede simplemente utilizar las cantidades teóricas de los reactivos; debemos utilizar más. Esto se ilustra en el Ejemplo 4.15.

Reacciones consecutivas, reacciones simultáneas y reacciones netas

Siempre que sea posible, ya sea en el laboratorio o en la la planta de fabricación, son preferibles los procesos que proporcionan un producto a través de una única reacción. Frecuentemente estos procesos dan un rendimiento más alto porque no hay necesidad de retirar los productos de la mezcla de reacción para ser procesados de nuevo en las reacciones siguientes. Pero en muchos casos es inevitable una reacción en varias etapas. Las reacciones que tienen lugar una tras de la otra en una secuencia para proporcionar el producto final se llaman **reacciones consecutivas**. En las **reacciones simultánea**s, dos o más

EJEMPLO 4.14 Determinación de los rendimientos teórico, real y porcentual

Cada año se producen millones de toneladas de urea, $CO(NH_2)_2$, utilizada como fertilizante. En la figura al margen se muestra su modelo de bolas y barras. La reacción que se emplea es

$$2\,NH_3\,(g) + CO_2\,(g) \longrightarrow CO(NH_2)_2\,(s) + H_2O(l)$$

Urea

La mezcla habitualmente empleada para iniciar la reacción tiene una proporción molar de NH_3 y CO_2 3:1. Si se forman 47,7 g de urea *por mol* de CO_2 reaccionado, ¿cuál es: **(a)** el rendimiento teórico; **(b)** el rendimiento real; **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

Planteamiento

La mezcla en reacción contiene cantidades fijas de NH_3 y CO_2 por lo que hay que determinar primero quién es el reactivo limitante. Las proporciones estequiométricas son 2 mol de NH_3: 1 mol de CO_2. En la mezcla de reacción la relación molar de NH_3 a CO_2 es 3:1. Por consiguiente, el NH_3 está en exceso y el CO_2 es el reactivo limitante. El cálculo del rendimiento teórico de urea debe basarse en la cantidad de CO_2, que es el reactivo limitante. Como se da el resultado en cantidad de urea por gramo de CO_2, haremos el cálculo en base a 1,00 mol de CO_2. Se necesitarán las siguientes conversiones: moles de $CO_2 \rightarrow$ moles de $CO(NH_2)_2 \rightarrow$ gramos de $CO(NH_2)_2$

Resolución

(a) Calculemos el rendimiento teórico paso a paso.

Convertir los moles de CO_2 en moles de $CO(NH_2)_2$ usando el factor estequiométrico.

$$?\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2 = 1{,}00\ \text{mol}\ CO_2 \times \frac{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 1{,}00\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2$$

Convertir los moles de $CO(NH_2)_2$ en gramos de $CO(NH_2)_2$ usando la masa molar de la $CO(NH_2)_2$.

$$?\ \text{g}\ CO(NH_2)_2 = 1{,}00\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2 \times \frac{60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2} = 60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2$$

Por tanto, 1 mol de $CO(NH_2)_2$ debería dar 60,1 g de $CO(NH_2)_2$; y el rendimiento teórico es 60,1 g. Como en los ejemplos anteriores, se pueden combinar estos pasos en una sola línea.

$$\text{rendimiento teórico} = 1{,}00\ \text{mol}\ CO_2 \times \frac{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} \times \frac{60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2} = 60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2$$

(b) rendimiento real = 47,7 g $CO(NH_2)_2$.

(c) $\text{rendimiento porcentual} = \dfrac{47{,}7\ \text{g}\ CO(NH_2)_2}{60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2} \times 100\% = 79{,}4\%$.

Conclusión

Una manera rápida de determinar el reactivo limitante es identificar el reactivo que tenga el menor valor de (*n*/*coef.*), donde *n* son los moles de reactivo disponibles y *coef.* es el coeficiente de ese reactivo en la ecuación química ajustada. En este ejemplo, la mezcla en reacción contiene 3 mol de NH_3 y 1 mol de CO_2, por tanto, (*n*/*coef.*) es $3/2 = 1{,}5$ para el NH_3 y $1/1 = 1$ para el CO_2. Como $1 < 1{,}5$ el CO_2 es el reactivo limitante. Para entender por qué puede identificarse el reactivo limitante mediante este método, puede ayudar recordar cómo hemos convertido los moles de reactivo en moles de producto: n mol de reactivo $\times \dfrac{\text{coeficiente del producto}}{\text{coeficiente del reactivo}}$. Cuanto menor sea el valor de (*n*/*coef.*), menor será la cantidad de producto. El reactivo limitante es aquel que conduce a la menor cantidad de producto (*véase* el Ejemplo 4.12); por consiguiente, el reactivo limitante es el que tenga el menor valor de (*n*/*coef.*).

EJEMPLO PRÁCTICO A: El formaldehído, CH_2O, puede prepararse a partir de metanol, utilizando un catalizador de cobre, según la siguiente reacción:

$$CH_3OH(g) \longrightarrow CH_2O(g) + H_2(g)$$

Si se producen 25,7 g de $CH_2O(g)$ por cada mol de metanol que reacciona, ¿cuáles son **(a)** el rendimiento teórico; **(b)** el rendimiento real; **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La reacción de 25,0 g de P_4 con 91,5 g de Cl_2 produce 104 g de PCl_3 ¿Cuál es el rendimiento porcentual? La ecuación química ajustada para la reacción es la siguente:

$$P_4 + 6\,Cl_2 \longrightarrow 4\,PCl_3\,(l)$$

EJEMPLO 4.15 Ajuste de las cantidades de reactivos según el rendimiento porcentual de una reacción

El ciclohexanol, $C_6H_{11}OH$, calentado con ácido sulfúrico o fosfórico, se transforma en ciclohexeno, C_6H_{10}. Las figuras al margen muestran los modelos de bolas y barras para estas dos moléculas. La ecuación química ajustada para esta reacción es:

Ciclohexanol

$$C_6H_{11}OH(l) \longrightarrow C_6H_{10}(l) + H_2O(l) \qquad \textbf{(4.7)}$$

Si el rendimiento porcentual de esta reacción es del 83 por ciento, ¿qué masa de ciclohexanol debe utilizarse para obtener 25 g de ciclohexeno?

Planteamiento

Los datos son el rendimiento porcentual (83%) y el rendimiento real de C_6H_{10} (25 g). Se puede usar la Ecuación (4.6) para calcular el rendimiento teórico del C_6H_{10}. También podemos calcular la cantidad de $C_6H_{11}OH$ necesaria para producir el rendimiento teórico de C_6H_{10}. utilizando las siguientes conversiones:

$$\text{g de } C_6H_{10} \rightarrow \text{mol de } C_6H_{10} \rightarrow \text{mol de } C_6H_{11}OH \rightarrow \text{g de } C_6H_{11}OH$$

Ciclohexeno

Resolución

Procedamos paso a paso

Despejando de la Ecuación (4.6) se calcula el rendimiento teórico:

$$\text{rendimiento teórico} = \frac{25 \text{ g} \times 100\%}{83\%} = 3{,}0 \times 10^1 \text{ g}$$

El rendimiento teórico se expresa como $3{,}0 \times 10^1$ g en lugar de 30 g, para resaltar que el resultado se expresa con dos cifras significativas. Si se expresara como 30 g el número de cifras significativas podría ser ambiguo (*véase* la Sección 1.7). El resto de factores de conversión son:

Convertir los gramos de C_6H_{10} en moles de C_6H_{10} usando la masa molar del C_6H_{10}.

$$? \text{ mol } C_6H_{10} = 3{,}0 \times 10^1 \text{ g } C_6H_{10} \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{10}}{82{,}1 \text{ g } C_6H_{10}} = 0{,}37 \text{ mol } C_6H_{10}$$

Convertir los moles de C_6H_{10} en moles de $C_6H_{11}OH$ usando el factor estequiométrico.

$$? \text{ mol } C_6H_{11}OH = 0{,}37 \text{ mol } C_6H_{10} \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{11}OH}{1 \text{ mol } C_6H_{10}} = 0{,}37 \text{ mol } C_6H_{11}OH$$

Convertir los moles de $C_6H_{11}OH$ en gramos de $C_6H_{11}OH$ usando la masa molar del $C_6H_{11}OH$.

$$? \text{ g } C_6H_{11}OH = 0{,}37 \text{ mol } C_6H_{11}OH \times \frac{100{,}2 \text{ g } C_6H_{11}OH}{1 \text{ mol } C_6H_{11}OH} = 37 \text{ g } C_6H_{11}OH$$

Podríamos haber combinado los tres factores en una sola secuencia, como se muestra a continuación empezando con un rendimiento teórico de $3{,}0 \times 10^1$ g de C_6H_{10}.

$$? \text{ g } C_6H_{11}OH = 30 \text{ g } C_6H_{10} \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{10}}{82{,}1 \text{ g } C_6H_{10}} \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{11}OH}{1 \text{ mol } C_6H_{10}} \times \frac{100{,}2 \text{ g } C_6H_{11}OH}{1 \text{ mol } C_6H_{11}OH} = 37 \text{ g } C_6H_{11}OH$$

Conclusión

Como ya están calculadas las masas molares de C_6H_{10} y $C_6H_{11}OH$, es sencillo rehacer el problema a la inversa usando números redondeados. Una muestra de 37 g de $C_6H_{11}OH$ contiene aproximadamente $37/100 = 0{,}37$ mol de $C_6H_{11}OH$ y esperamos un máximo de 0,37 mol de C_6H_{10} o bien, $37 \times 82 \approx 30$ g de C_6H_{10}. Si solamente obtenemos 25 g de C_6H_{10}, el rendimiento porcentual del experimentos es aproximadamente $(25/30) \times 100 = 83$ por ciento. Haciendo el problema a la inversa verificamos que el rendimiento porcentual es 83 por ciento y podemos estar seguros que el problema está resuelto correctamente.

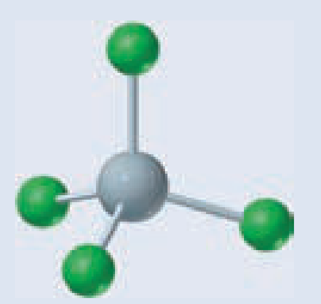
EJEMPLO PRÁCTICO A: Si el rendimiento porcentual para la formación de urea del Ejemplo 4.14 fuese 87,5 por ciento, ¿qué masa de CO_2 habría que utilizar junto con un exceso de NH_3 para obtener 50,0 g de $CO(NH_2)_2$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule la masa de ciclohexanol ($C_6H_{11}OH$) necesaria para obtener 45,0 g de ciclohexeno (C_6H_{10}) mediante la reacción (4.7) sabiendo que la reacción tiene un rendimiento del 86,2 por ciento y el ciclohexanol tiene una pureza de 92,3 por ciento.

sustancias reaccionan independientemente una de la otra, en reacciones separadas que transcurren al mismo tiempo.

El Ejemplo 4.16 presenta un proceso industrial con dos reacciones que transcurren consecutivamente. La clave del cálculo es utilizar un factor estequiométrico para cada reacción. El Ejemplo 4.17 trata de dos reacciones que transcurren simultáneamente para producir un producto común, el gas hidrógeno.

EJEMPLO 4.16 Cálculo de la cantidad de una sustancia producida mediante reacciones consecutivas


Tetracloruro de titanio

El dióxido de titanio, TiO_2, es el pigmento blanco más frecuentemente utilizado en pinturas, tras haber desplazado a la mayoría de los pigmentos de plomo, por sus riesgos medio ambientales. Antes de utilizar el TiO_2, sin embargo, deben eliminarse las impurezas coloreadas que acompañan al TiO_2 en la naturaleza. Uno de los procesos de purificación transforma el TiO_2(s) impuro en $TiCl_4$(g) que se reconvierte en TiO_2(s) puro. El proceso se basa en las siguientes reacciones:

$$2\,TiO_2\ (\text{impuro}) + 3\,C(s) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,TiCl_4(g) + CO_2(g) + 2\,CO(g)$$
$$TiCl_4(g) + O_2(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g)$$

¿Qué masa de carbono se consume cuando se produce 1,00 kg de TiO_2(s) puro según este proceso?

Planteamiento

Este cálculo requiere empezar con el producto, TiO_2, y trabajar en sentido inverso hasta llegar a uno de los reactivos, el carbono. Se utilizan las siguientes conversiones:

$$\text{kg de } TiO_2 \longrightarrow \text{g de } TiO_2 \longrightarrow \text{mol de } TiO_2 \xrightarrow{(a)} \text{mol de } TiCl_4 \xrightarrow{(b)} \text{mol de C} \longrightarrow \text{g de C}$$

La conversión de mol de TiO_2 a mol de $TiCl_4$ etiquetada como (a), se refiere a la segunda reacción. La conversión de mol de $TiCl_4$ a mol de C, etiquetada como (b), se refiere a la primera reacción.

Resolución

Procediendo paso a paso, los pasos son:

Convertir los kg de TiO_2 en g y después en moles de TiO_2 usando la masa molar del TiO_2.

$$?\ \text{mol } TiO_2 = 1{,}00\ \text{kg } TiO_2 \times \frac{1000\ \text{g } TiO_2}{1\ \text{kg } TiO_2} \times \frac{1\ \text{mol } TiO_2}{79{,}88\ \text{g } TiO_2} = 12{,}5\ \text{mol } TiO_2$$

Convertir los moles de TiO_2 en moles de $TiCl_4$ usando el factor estequiométrico de la segunda reacción.

$$?\ \text{mol } TiCl_4 = 12{,}5\ \text{mol } TiO_2 \times \underbrace{\frac{1\ \text{mol } TiCl_4}{1\ \text{mol } TiO_2}}_{(a)} = 12{,}5\ \text{mol } TiCl_4$$

Convertir los moles de $TiCl_4$ en moles de C usando el factor estequiométrico de la primera reacción.

$$?\ \text{mol C} = 12{,}5\ \text{mol } TiCl_4 \times \underbrace{\frac{3\ \text{mol C}}{2\ \text{mol } TiCl_4}}_{(b)} = 18{,}8\ \text{mol C}$$

Convertir los moles de C en g de C usando la masa molar del C.

$$?\ \text{g C} = 18{,}8\ \text{mol C} \times \frac{12{,}01\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} = 226\ \text{g C}$$

Combinando todas las conversiones en una sola línea:

$$?\ \text{g C} = 1{,}00\ \text{kg } TiO_2 \times \frac{1000\ \text{g } TiO_2}{1\ \text{kg } TiO_2} \times \frac{1\ \text{mol } TiO_2}{79{,}88\ \text{g } TiO_2} \times \overset{(a)}{\frac{1\ \text{mol } TiCl_4}{1\ \text{mol } TiO_2}} \times \overset{(b)}{\frac{3\ \text{mol C}}{2\ \text{mol } TiCl_4}} \times \frac{12{,}01\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}} = 226\ \text{g C}$$

Conclusión

El factor estequiométrico para convertir de mol de TiO_2 a mol de C, se puede razonar de la manera siguiente: observando las ecuaciones de las dos reacciones, se ve que 3 mol de C dan 2 mol de $TiCl_4$ que después reaccionan para dar la misma cantidad (2 mol) de TiO_2. Es decir, 3 mol de C dan lugar a 2 mol de TiO_2, o lo que es lo mismo, 2 mol de TiO_2

(continúa)

requieren 3 mol de C. Por tanto, el factor estequiométrico que necesitamos es (3 mol de C)/(2 mol de TiO_2), el producto de los dos factores anteriormente señalados como (a) y (b).

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ácido nítrico, HNO_3, se produce a partir de amoníaco y oxígeno según las siguientes reacciones consecutivas:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

¿Cuántos gramos de ácido nítrico pueden obtenerse a partir de 1 kg de $NH_3(g)$ si el NO(g) de la tercera reacción *no* se recicla?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El gas nitrógeno se utiliza para inflar los airbags de los automóviles. El gas se produce por la detonación de una pastilla que contiene NaN_3, KNO_3, y SiO_2 (todos sólidos). Cuando se produce la detonación, el NaN_3 se descompone en $N_2(g)$ y Na(l). El Na(l) reacciona casi instantáneamente con el KNO_3, produciendo más $N_2(g)$, $K_2O(s)$ y $Na_2O(s)$. Los óxidos, $K_2O(s)$ y $Na_2O(s)$, se convierten independientemente en sales inocuas, $K_2SiO_3(s)$ y $Na_2SiO_3(s)$, cuando reaccionan con SiO_2. Las ecuaciones químicas ajustadas para todas estas reacciones son:

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 2\,Na(l)$$
$$10\,Na(l) + 2\,KNO_3(s) \longrightarrow N_2(s) + K_2O(s) + 5\,Na_2O(s)$$
$$K_2O(s) + SiO_2(s) \longrightarrow K_2SiO_3(s)$$
$$Na_2O(s) + SiO_2(s) \longrightarrow Na_2SiO_3(s)$$

¿Qué masas mínimas de KNO_3, y SiO_2 deben mezclarse con 95 g de NaN_3, para asegurar que tras la detonación no queden restos de Na, K_2O o Na_2O, en la mezcla?

EJEMPLO 4.17 Cálculo de la cantidad de una sustancia producida mediante reacciones simultáneas

Las aleaciones magnesio-aluminio se utilizan mucho en la construcción aereonaútica. Una de estas aleaciones contiene 70 por ciento de Al y 30 por ciento de Mg, en masa. ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se producen en la reacción de una muestra de 0,710 g de esta aleación con un exceso de HCl(aq)? Las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones que tienen lugar, son:

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$
$$Mg(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Planteamiento

Las dos reacciones anteriores ocurren simultáneamente. Las reacciones simultáneas ocurren de forma independiente, debiendo tenerse en cuenta dos secuencias de conversión:

(1) g de aleación $\longrightarrow$ g de Al $\longrightarrow$ mol de Al $\xrightarrow{(a)}$ mol de H_2
(2) g de aleación $\longrightarrow$ g de Mg $\longrightarrow$ mol de Mg $\xrightarrow{(b)}$ mol de H_2

Las secuencias (1) y (2) se basan en las reacciones primera y segunda, respectivamente. La cantidad total de H_2 producido, es la suma del producido en cada reacción. La conversión de mol de Al a mol de H_2 requiere un factor estequiométrico etiquetado (a). La conversión de mol de Mg a mol de H_2 requiere un factor estequiométrico etiquetado (b).

Resolución

Convierta los g de aleación en mol de Al y los g de aleación en mol de Mg, utilizando la composición porcentual en masa y las masas molares del Al y del Mg.

$$?\ \text{mol Al} = 0{,}710\ \text{g aleac.} \times \frac{70{,}0\ \text{g Al}}{100{,}0\ \text{g aleac.}} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}} = 0{,}0184\ \text{mol Al}$$

$$?\ \text{mol Mg} = 0{,}710\ \text{g aleac.} \times \frac{30{,}0\ \text{g Mg}}{100{,}0\ \text{g aleac.}} \times \frac{1\ \text{mol Mg}}{24{,}31\ \text{g Mg}} = 8{,}76 \times 10^{-3}\ \text{mol Mg}$$

Convierta los mol de Al en mol de H_2 y los mol de Mg en mol de H_2, utilizando los factores estequiométricos (a) y (b). La cantidad total de H_2 se obtiene sumando las dos contribuciones independientes:

$$? \text{ mol } H_2 = 0{,}0184 \text{ mol Al} \times \underbrace{\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol Al}}}_{(a)} + 8{,}76 \times 10^{-3} \text{ mol Mg} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Mg}}}_{(b)} = 0{,}0364 \text{ mol } H_2$$

Convierta los mol de H_2 en g de H_2, utilizando la masa molar del H_2 como factor de conversión.

$$? \text{ g } H_2 = 0{,}0364 \text{ mol } H_2 \times \frac{2{,}016 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2} = 0{,}0734 \text{ g } H_2$$

También se pueden combinar todos los pasos en una sola línea, como se muestra a continuación:

$$? \text{ g } H_2 = \left(0{,}710 \text{ g aleac.} \times \frac{70{,}0 \text{ g Al}}{100{,}0 \text{ g aleac.}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26{,}98 \text{ g Al}} \times \underbrace{\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol Al}}}_{(a)} \times \frac{2{,}016 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2}\right)$$

$$+ \left(0{,}710 \text{ g aleac.} \times \frac{30{,}0 \text{ g Mg}}{100{,}0 \text{ g aleac.}} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24{,}31 \text{ g Mg}} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol Mg}}}_{(b)} \times \frac{2{,}016 \text{ g } H_2}{1 \text{ mol } H_2}\right) = 0{,}0734 \text{ g } H_2$$

Conclusión

En este ejemplo, la composición de la aleación es conocida, y se calcula la cantidad de H_2 producida. En el problema inverso se daría la cantidad de H_2 producida y se preguntaría la cantidad de Al y Mg en la muestra. El problema inverso sería más difícil de resolver. *Véanse* los ejemplos prácticos A y B, a continuación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 1,00 g de aleación de magnesio-aluminio produce 0,107 g de H_2, cuando se trata con exceso de HCl(aq). ¿cuál es el porcentaje en masa, de Al en la muestra? [*Sugerencia*: Este es el problema inverso al del Ejemplo 4.17. Suponga que las masas de Al y Mg son: m y $(1 - m)$. Utilice estas masas para plantear una ecuación que relacione m con la masa total de H_2 obtenida. Después resuelva la ecuación.]

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 1,500 g de una mezcla que contiene solamente Cu_2O y CuO se trata con H_2 para producir cobre metal y agua. Después de evaporar el agua se recogieron 1,2244 g de cobre puro. ¿Cuál es el porcentaje en masa, de Cu_2O en la muestra? Las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones que tienen lugar, son:

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(l)$$
$$Cu_2O(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Cu(s) + H_2O(l)$$

4.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Supóngase que cada una de las siguientes reacciones tienen un rendimiento del 90 por ciento.

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$
$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_2Cl_2(l) + HCl(g)$$

Comenzando con 50,0 g de CH_4 en la primera reacción y Cl_2 en exceso, la masa en gramos de CH_2Cl_2 formada en la segunda reacción es:

(a) $50{,}0 \times 0{,}81 \times (85/16)$; **(c)** $50{,}0 \times 0{,}90 \times 0{,}90$;
(b) $50{,}0 \times 0{,}90$; **(d)** $50{,}0 \times 0{,}90 \times 0{,}90 \times (16/50{,}5)(70{,}9/85)$.

Con frecuencia se suelen combinar una serie de ecuaciones químicas de reacciones *consecutivas* para obtener una única reacción que represente la **reacción neta o global**. La ecuación para esta reacción global es la **ecuación neta**. A veces se puede utilizar esta ecuación neta para resolver los problemas, en vez de trabajar con las ecuaciones individuales.

▶ Aunque las ecuaciones químicas de las reacciones consecutivas se pueden combinar para obtener una ecuación global, las de reacciones simultáneas no se pueden sumar. Si se sumasen las dos ecuaciones del Ejemplo 4.17 se obtendría la ecuación: $2\ Al + Mg + 8\ HCl \longrightarrow$ $\longrightarrow 2\ AlCl_3 + MgCl_2 + 4\ H_2$. Esta ecuación es claramente incorrecta, porque sugiere, por ejemplo, que para obtener H_2, la mezcla de reacción debe contener Al y Mg, simultáneamente. Sabemos que cada metal reacciona independientemente con HCl para dar H_2.

Esta estrategia no puede utilizarse, sin embargo, si la sustancia de interés no es un reactivo inicial o un producto final y aparece solamente en una de las reacciones intermedias. Las sustancias que se producen en una etapa y se consumen en otra etapa de un proceso que consta de varias etapas se denominan **intermedios de reacción**. En el Ejemplo 4.16, el $TiCl_4(g)$ es un intermedio.

Para escribir una reacción neta para el Ejemplo 4.16 multiplique los coeficientes de la segunda ecuación por el factor 2, sume la primera ecuación y simplifique, eliminando las sustancias que aparecen a ambos lados de la ecuación neta.

$$2\ \cancel{TiO_2}\ (\text{impuro}) + 3\ C(s) + 4\ \cancel{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\ \cancel{TiCl_4}(g) + CO_2(g) + 2\ CO(g)$$
$$2\ \cancel{TiCl_4}(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ \cancel{TiO_2}(s) + 4\ \cancel{Cl_2}(g)$$
$$\textit{Ecuación neta:}\quad 3\ C(s) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ CO(g)$$

Este resultado sugiere que (1) en la segunda reacción se debería obtener la misma cantidad de TiO_2 con la que se comenzó la primera; (2) el $Cl_2(g)$ que se produce en la segunda reacción puede reciclarse en la primera reacción; y (3) las únicas sustancias que realmente se consumen en la reacción neta son C(s) y $O_2(g)$. Puede verse también que no podría haberse utilizado la ecuación neta en el cálculo del Ejemplo 4.16 porque el $TiO_2(s)$ no aparece en ella.

www.masteringchemistry.com

Cada día se producen toneladas de productos químicos, que se utilizan directamente o como reactivos para la producción de otros materiales. Estos productos químicos se venden para una gran variedad de aplicaciones desde alimentos hasta fármacos, y por ello, es importante tener altos rendimientos y una gran pureza. Los químicos industriales y los ingenieros químicos deben tener en cuenta muchos factores a la hora de tomar decisiones sobre la construcción y el funcionamiento de una planta química. Para aprender más sobre estos factores *véase* el ATENCION A… (en inglés: Focus on) del Capítulo 4, titulado: Industrial chemistry, en la página web del Mastering Chemistry.

Resumen

4.1 Las reacciones químicas y la ecuación química Las **reacciones químicas** son procesos en los que una o varias sustancias llamadas **reactivos** se transforman en una o varias nuevas sustancias llamadas **productos**. Una reacción química puede ser representada simbólicamente mediante una **ecuación química**, con las fórmulas de los reactivos a la izquierda y las de los productos a la derecha. Reactivos y productos se separan por una flecha. Las ecuaciones deben estar ajustadas. Una **ecuación ajustada** representa las verdaderas relaciones cuantitativas entre reactivos y productos. Una ecuación se ajusta colocando los **coeficientes estequiométricos** delante de las fórmulas para conseguir que el número total de átomos de cada elemento sea el mismo en cada lado de la ecuación. Los estados físicos de los reactivos y los productos pueden indicarse mediante los símbolos (s), (l), (g) y (aq), que significan: sólido, líquido, gas y disolución acuosa, respectivamente.

4.2 La ecuación química y la estequiometría La **estequiometría** incluye las relaciones cuantitativas en las que intervienen las masas moleculares y atómicas, las fórmulas químicas, las ecuaciones químicas ajustadas y materias relacionadas. La estequiometría de las reacciones químicas utiliza los factores de conversión deducidos de las ecuaciones químicas ajustadas (Fig. 4.3), llamados **factores estequiométricos**. Los cálculos estequiométricos suelen requerir masas molares, densidades, composiciones porcentuales, y otros factores.

4.3 Las reacciones químicas en disolución La **molaridad** de una disolución es la cantidad de **soluto** (en moles) por litro de disolución (expresión 4.3). La molaridad puede considerarse como un factor de conversión entre el volumen de disolución y la cantidad de soluto. La molaridad como factor de conversión suele aplicarse a disoluciones individuales, a los casos de mezcla o dilución de disoluciones, por adición de más **disolvente** (Fig. 4.6; expresión 4.5), y a las reacciones que transcurren en disolución.

4.4 Determinación del reactivo limitante En algunas reacciones, uno de los reactivos se consume completamente y otros quedan en exceso. El reactivo que se consume por completo, llamado **reactivo limitante**, determina las cantidades de productos que se forman. En otras reacciones, los reactivos se consumen simultáneamente, sin ningún reactivo en exceso; estos reactivos se dice que están en **proporciones estequiométricas**. En algunas reacciones, hay que identificar el reactivo limitante antes de completar un cálculo estequiométrico.

4.5 Otros aspectos prácticos de la estequiometría de la reacción En los cálculos estequiométricos pueden intervenir factores adicionales como el **rendimiento real** de la reacción, la presencia de subproductos, y cómo transcurre la reacción o reacciones. Por ejemplo, algunas reacciones producen exactamente la cantidad de productos calculada —el **rendimiento teórico**. Cuando el rendimiento real es igual al rendimiento teórico, el **rendimiento porcentual** es 100 por cien. En otras reacciones, el rendimiento real es menor que el rendimiento teórico, en este caso, el rendimiento porcentual es menor que el 100 por cien. El rendimiento puede disminuir por la aparición de subproductos, sustancias que aparecen en lugar de los productos deseados porque hay otras reacciones distintas a la principal, que se denominan **reacciones secundarias**. Los cálculos estequiométricos pueden complicarse cuando hay dos o más **reacciones simultáneas**. En otros casos, el producto final se forma a través de una secuencia de **reacciones consecutivas.** Un **intermedio de reacción** es cualquier sustancia que sea producto de una reacción y reactivo de la reacción siguiente. Las ecuaciones de una serie de reacciones consecutivas se pueden sustituir por una **ecuación global** para la **reacción neta o global**.

Ejemplo de recapitulación

El nitrito de sodio se utiliza para obtener tintes de tejidos, como conservante en las industrias cárnicas (para la prevención del botulismo), como agente blanqueador de fibras y en fotografía. Puede prepararse haciendo pasar los gases monóxido de nitrógeno y oxígeno a través de una disolución acuosa de carbonato de sodio. El gas dióxido de carbono es otro de los productos de la reacción.

En una experimento con rendimiento del 95,0 por ciento, 225 mL de disolución acuosa de carbonato de sodio 1,50 M reaccionan con 22,1 g de monóxido de nitrógeno en un exceso considerable de oxígeno.¿Qué masa de nitrito de sodio se obtiene?

Planteamiento

En este ejemplo hay 5 tareas. (1) Representar la reacción por medio de una ecuación química sustituyendo los nombres de las sustancias por sus fórmulas. (2) Ajustar la reacción. (3) Determinar el reactivo limitante. (4) Calcular el rendimiento teórico de nitrito de sodio basado en la cantidad de reactivo limitante. (5) Calcular el rendimiento real de nitrito de sodio por medio de la Ecuación (4.6).

Resolución

Obtención de la ecuación sin ajustar: Sustituyendo los nombres de las sustancias por sus fórmulas.

$$Na_2CO_3(aq) + NO(g) + O_2(g) \longrightarrow NaNO_2(aq) + CO(g)$$

Obtención de la ecuación ajustada: Lo primero que se observa es que debe haber 2 $NaNO_2$ por cada Na_2CO_3.

$$Na_2CO_3(aq) + NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NaNO_2(aq) + CO_2(g)$$

Para ajustar los átomos de N se necesitan 2 NO, en el lado izquierdo.

$$Na_2CO3(aq) + 2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NaNO_2(aq) + CO_2(g)$$

Para ajustar los átomos de O se necesitan $\frac{1}{2}$ O_2, en el lado izquierdo, quedando 6 átomos en cada lado.

$$Na_2CO_3(aq)\ +\ 2\ NO(g)\ +\ \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\ NaNO_2(aq)\ +\ CO_2(g)$$

Finalmente, se multiplican los coeficientes por 2 para hacer que todos los coeficientes sean enteros.

$$2\ Na_2CO_3(aq) + 4\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 4\ NaNO_2(aq) + 2\ CO_2(g)$$

Determinación del reactivo limitante: El enunciado dice que el oxígeno está en exceso. Para determinar el reactivo limitante hay que comparar la cantidad de Na_2CO_3, usando la molaridad como factor de conversión, con la cantidad de NO, usando la masa molar como factor de conversión.

$$?\ \text{mol}\ Na_2CO_3 = 0{,}225\ \text{L disol.} \times \frac{1{,}50\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{1\ \text{L disol.}} = 0{,}338\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

$$?\ \text{mol NO} = 22{,}1\ \text{g NO} \times \frac{1\ \text{mol NO}}{30{,}01\ \text{g NO}} = 0{,}736\ \text{mol NO}$$

A partir de la ecuación ajustada, la relación molar estequiométrica es:

$$4\ \text{mol NO} : 2\ \text{mol}\ Na_2CO_3 = 2 : 1$$

La razón molar disponible es:

$$0{,}736\ \text{mol NO} : 0{,}338\ \text{mol}\ Na_2CO_3 = 2{,}18 : 1$$

Como la razón molar disponible excede el 2:1; el NO está en exceso y el Na_2CO_3 es el reactivo limitante.

$$? \text{ g } NaNO_2 = 0{,}338 \text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{4 \text{ mol } NaNO_2}{2 \text{ mol } Na_2CO_3} \times \frac{69{,}00 \text{ g } NaNO_2}{1 \text{ mol } NaNO_2} = 46{,}6 \text{ g } NaNO_2$$

Determinación del rendimiento teórico: Este cálculo se basa en la cantidad de Na_2CO_3, el reactivo limitante.

Determinación del rendimiento real: La expresión (4.6) relaciona el rendimiento porcentual (95,0%) con el rendimiento teórico (46,6 g de $NaNO_2$) y el rendimiento real.

$$\text{rendimiento real} = \frac{\text{rendimiento porcentual} \times \text{rendimiento teórico}}{100\%} = \frac{95{,}0\% \times 46{,}6 \text{ g } NaNO_2}{100\%} = 44{,}3 \text{ g } NaNO_2$$

Conclusión

Una vez resuelto el problema de varias etapas, es importante comprobarlo. En este ejemplo, hay que comprobar que la ecuación química está bien ajustada. En cada lado hay 4 átomos de Na, 2 de C, 12 de O y 4 de N. Hay que comprobar que se ha identificado correctamente el reactivo limitante, recalculándolo por otro procedimiento. Dado que 0,338 mol de Na_2CO_3 producirían 0,676 mol de $NaNO_2$ (en exceso de NO y O_2), y como 0,736 mol de NO producirían 0,736 mol de $NaNO_2$ (en exceso de Na_2CO_3 y O_2), se puede concluir que el Na_2CO_3 debe ser el reactivo limitante; *el reactivo limitante es el que limita la cantidad de producto obtenido*. Al comprobar el cálculo de la masa de $NaNO_2$ obtenido, observamos que las unidades se cancelan correctamente. Para comprobar el último paso, podemos calcular el rendimiento porcentual usando el resultado final: (44,3/46,6) × 100% = 95%. Este es el resultado correcto para el rendimiento porcentual.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La hexametilendiamina, tiene la fórmula $C_6H_{16}N_2$. Es uno de los reactivos para producir nylon, que se obtiene mediante la reacción:

$$C_6H_{10}O_4(l) + NH_3(g) + H_2(g) \longrightarrow C_6H_{16}N_2(l) + H_2O(l) \text{ (sin ajustar)}$$

Un reactor industrial contiene 4,15 kg de $C_6H_{10}O_4$, 0,547 kg de NH_3 y 0,172 kg de H_2. Si se obtienen 1,46 kg de $C_6H_{16}N_2$, ¿cuál es el rendimiento porcentual del experimento?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El cinc metálico reacciona con ácido clorhídrico, HCl(aq), para dar hidrógeno gas, $H_2(g)$ y cloruro de cinc acuoso, $ZnCl_2(aq)$. Una muestra de 0,4000 g de cinc *impuro* reacciona completamente con 750,0 L de disolución t 0,0179 M. Después de la reacción, la molaridad de la disolución se ha reducido a 0,00403 M. ¿cuál es el porcentaje en masa, de cinc en la muestra?

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Escritura y ajuste de ecuaciones químicas

1. Ajuste, por tanteo, las siguientes ecuaciones.
   (a) $SO_3 \longrightarrow SO_2 + O_2$.
   (b) $Cl_2O_7 + H_2O \longrightarrow HClO_4$.
   (c) $NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + NO$.
   (d) $PCl_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + HCl$.
2. Ajuste, por tanteo, las siguientes ecuaciones.
   (a) $P_2H_4 \longrightarrow PH_3 + P_4$.
   (b) $P_4 + Cl_2 \longrightarrow PCl_3$.
   (c) $FeCl_3 + H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + HCl$.
   (d) $Mg_3N_2 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + NH_3$.
3. Ajuste, por tanteo, las siguientes ecuaciones.
   (a) $PbO + NH_3 \longrightarrow Pb + N_2 + H_2O$.
   (b) $FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + O_2$.
   (c) $S_2Cl_2 + NH_3 \longrightarrow N_4S_4 + NH_4Cl + S_8$.
   (d) $C_3H_7CHOHCH(C_2H_5)CH_2OH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$.
4. Ajuste, por tanteo, las siguientes ecuaciones.
   (a) $SO_2Cl_2 + HI \longrightarrow H_2S + H_2O + HCl + I_2$.
   (b) $FeTiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 \cdot 7\,H_2O + TiOSO_4$.
   (c) $Fe_3O_4 + HCl + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3 + H_2O + O_2$.
   (d) $C_6H_5CH_2SSCH_2C_6H_5 + O_2 \longrightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$.
5. Escriba ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones:
   (a) magnesio sólido + oxígeno gas $\longrightarrow$ óxido de magnesio sólido.
   (b) monóxido de nitrógeno gas + oxígeno gas $\longrightarrow$ dióxido de nitrógeno gas.

(c) etano gas (C_2H_6) + oxígeno gas $\longrightarrow$ dióxido de carbono gas + agua líquida.
(d) sulfato de plata en disolución acuosa + + yoduro de bario en disolución acuosa $\longrightarrow$ sulfato de bario sólido + yoduro de plata sólido.

6. Escriba ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones:
(a) magnesio sólido + nitrógeno gas $\longrightarrow$ nitruro de magnesio sólido.
(b) clorato de potasio sólido $\longrightarrow$ cloruro de potasio sólido + oxígeno gas.
(c) hidróxido de sodio sólido + cloruro de amonio sólido $\longrightarrow$ cloruro de sodio sólido + amoníaco gas + vapor de agua.
(d) sodio sólido + agua líquida $\longrightarrow$ hidróxido de sodio acuoso + hidrógeno gas.

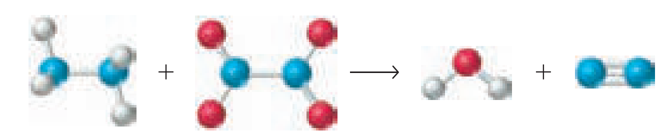
7. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas que representen la combustión completa de cada uno de los siguientes compuestos, en exceso de oxígeno: **(a)** butano C_4H_{10}; **(b)** alcohol isopropílico $CH_3CH(OH)CH_3$; **(c)** ácido láctico $CH_3CH(OH)COOH$.

8. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas que representen la combustión completa de cada uno de los siguientes compuestos, en exceso de oxígeno: **(a)** propileno C_3H_6; **(b)** ácido tiobenzoico C_6H_5COSH; **(c)** glicerina $CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$.

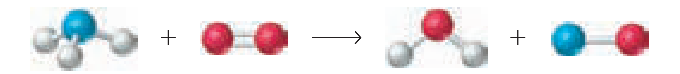
9. Escriba la ecuación química ajustada que represente:
(a) la descomposición por calentamiento del nitrato de amonio sólido, para producir monóxido de dinitrógeno gas (gas hilarante) y vapor de agua.
(b) la reacción del carbonato de sodio acuoso con ácido clorhídrico para producir agua, dióxido de carbono gas y cloruro de sodio acuoso
(c) la reacción del metano (CH_4), amoníaco y oxígeno, todos ellos gaseosos, para producir cianuro de hidrógeno gaseoso (HCN) y vapor de agua.

10. Escriba la ecuación química ajustada que represente:
(a) la reacción del dióxido de azufre gas con oxígeno gas para dar trióxido de azufre gas (una de las reacciones implicadas en la fabricación industrial del ácido sulfúrico).
(b) la disolución de la caliza (carbonato de calcio) en agua con dióxido de carbono disuelto, resultando hidrógeno carbonato de calcio (reacción que produce la dureza temporal del agua terrestre).
(c) la reacción del amoníaco y el monóxido de nitrógeno, para producir nitrógeno gas y vapor de agua.

11. Escriba la ecuación química ajustada para la reacción representada a continuación:



12. Escriba la ecuación química ajustada para la reacción representada a continuación:



Estequiometría de la ecuación química

13. En un experimento, 0,689 g de Cr(s) reaccionan completamente con 0,636 g de $O_2(g)$ para formar un solo compuesto sólido. Escriba la ecuación química ajustada para la reacción.

14. Una muestra de 3,104 g de un óxido de manganeso contiene 1,142 g de oxígeno. Escriba la ecuación química ajustada para la reacción que produce el compuesto a partir de Mn(s) y O(g).

15. El metal hierro reacciona con el gas cloro según la reacción

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

¿Cuántos gramos de $FeCl_3$ se obtienen cuando reaccionan 515 g de Cl_2 con un exceso de Fe?

16. Si se obtienen 46,3 g de PCl_3 según la reacción

$$6\,Cl_2(g) + P_4(s) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$$

¿Cuántos gramos de Cl_2 y P_4 se consumen?

17. La descomposición del $KClO_3(s)$ es un método de laboratorio para obtener $O_2(g)$:

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de $O_2(g)$ se pueden producir por descomposición de 32,8 g de $KClO_3(s)$?
(b) ¿Cuántos gramos de $KClO_3(s)$ hay que descomponer para producir 50 g de O_2?
(c) ¿Cuántos gramos de KCl se forman por cada 28,3 g de O_2 formados?

18. Un método comercial de obtención de hidrógeno consiste en hacer reaccionar el hierro y el vapor de agua.

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

(a) ¿Cuántos gramos de H_2 pueden obtenerse si 42,7 g de Fe reaccionan con un exceso de $H_2O(g)$ [vapor de agua]?
(b) ¿Cuántos gramos de H_2O se consumen cuando se transforman 63,5 g de Fe en Fe_3O_4?
(c) Si se producen 14,8 g de H_2, ¿cuántos gramos de Fe_3O_4 se forman al mismo tiempo?

19. ¿Cuántos gramos de Ag_2CO_3 deben haberse descompuesto si se obtuvieron 75,1 g de Ag según la reacción:

$$Ag_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ag(s) + CO_2(g) + O_2(g) \text{ (sin ajustar)}$$

20. ¿Cuántos kilogramos de HNO_3 se consumen para obtener 125 kg de $Ca(H_2PO_4)_2$ según la reacción:

$$Ca_3(PO_4)_2 + HNO_3 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2 \text{ (sin ajustar)}$$

21. La reacción del hidruro de calcio en agua se utiliza para producir pequeñas cantidades de hidrógeno gas, para llenar globos meteorológicos, por ejemplo:

$$CaH_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + H_2(g) \text{ (sin ajustar)}$$

(a) ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se producirán en la reacción de 127 g de CaH_2 con exceso de agua?
(b) ¿Cuántos gramos de agua se consumirán en la reacción de 56,2 g de CaH_2?
(c) ¿Qué masa de $CaH_2(s)$ debe reaccionar con exceso de agua para producir $8{,}12 \times 10^{24}$ moléculas de H_2?

22. La siguiente reacción del superóxido de potasio, KO_2, se utiliza en sistemas de supervivencia para reemplazar al CO_2 por O_2 en el aire expirado. La ecuación química sin ajustar es la siguiente:

$$KO_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(s) + O_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de O_2(g) se producen cuando reaccionan 156 g de CO_2(g) con un exceso de KO_2(s)?
(b) ¿Cuántos gramos de KO_2(s) se consumen por cada 100 g de CO_2(g) eliminados de un aire expirado?
(c) ¿Cuántas moléculas de O_2 se producen por cada miligramo de KO_2 que se consume?

23. El mineral de hierro es Fe_2O_3 impuro. Cuando se calienta Fe_2O_3 con un exceso de carbono (coque), se obtiene el metal hierro y el gas monóxido de carbono. De una muestra de mineral de 938 kg se obtuvieron 523 kg de hierro puro. Suponiendo que ninguna de las impurezas contiene Fe, ¿cuál es el porcentaje en masa de Fe_2O_3 en el mineral de hierro?

24. El óxido de plata sólido, Ag_2O(s), se descompone a temperaturas superiores a 300 °C en plata metálica y gas oxígeno. Una muestra de 3,13 g de óxido de plata impuro proporciona 0,187 g de O_2(g). Si se supone que Ag_2O(s) es la única fuente de O_2(g), ¿cuál el el porcentaje en masa de Ag_2O en la muestra? (*Sugerencia:* escriba una ecuación ajustada para la reacción que tiene lugar.)

25. El decaborano, $B_{10}H_{14}$, se utilizó como combustible de cohetes en la década de los cincuenta. Reacciona violentamente con oxígeno, O_2, para producir B_2O_3 y agua. Calcule el porcentaje en masa de $B_{10}H_{14}$ en una mezcla combustible diseñada para que el $B_{10}H_{14}$ y el O_2 se agoten exactamente al mismo tiempo. (Esta mezcla minimiza la masa de combustible que debe llevar el cohete).

26. Los cohetes propulsores del transbordador espacial *Discovery*, lanzado el 26 de julio del 2005, utilizaron una mezcla combustible formada fundamentalmente por perclorato amónico sólido, NH_4ClO_4(s), y aluminio metal. La ecuación química, sin ajustar, para esta reacción es la siguiente:

$$Al(s) + NH_4ClO_4(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + AlCl_3(s) + H_2O(l) + N_2(g)$$

¿Cuál es la masa mínima de NH_4ClO_4 consumida, por kilogramo de aluminio, según la reacción del NH_4ClO_4 y el Al? [*Sugerencia*: Ajuste los elementos es este orden: Cl, H, O, Al, N.]

27. Un trozo de hoja de aluminio que mide 10,25 cm × 5,50 cm × 0,601 mm se disuelve en un exceso de HCl(aq). ¿Qué masa de H_2(g) se obtiene? Utilice la Ecuación (4.2) y $d = 2{,}70\ g/cm^3$ para el Al.

28. Se hace reaccionar un exceso de hoja de aluminio con 225 mL de una disolución acuosa de HCl ($d = 1{,}088$ g/mL) que contiene 18,0 por ciento, en masa, de HCl. ¿Qué masa de H_2(g) se obtiene? [*Sugerencia*: utilice la Ecuación (4.2).]

29. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de los siguientes metales produce la mayor cantidad de H_2 *por gramo* de metal al reaccionar con HCl(aq): **(a)** Na, **(b)** Mg, **(c)** Al, **(d)** Zn. [*Sugerencia*: escriba ecuaciones análogas a la (4.2).]

30. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de los siguientes compuestos produce la misma masa de CO_2(g) por gramo de compuesto que el etanol, CH_3CH_2OH, cuando se quema con exceso de oxígeno. **(a)** H_2CO; **(b)** $HOCH_2CH_2OH$; **(c)** $HOCH_2CHOHCH_2OH$; **(d)** CH_3OCH_3; **(e)** C_6H_5OH.

Molaridad

31. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos disueltos en agua?
(a) 2,92 mol de CH_3OH en 7,16 L de disolución;
(b) 7,69 mmol de CH_3CH_2OH en 50,00 mL de disolución;
(c) 25,2 g de $CO(NH_2)_2$ en 275 mL de disolución.

32. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos disueltos en agua?
(a) $2{,}25 \times 10^{-4}$ mol de CH_3CH_2OH en 125 mL de disolución;
(b) 57,5 g de $(CH_3)_2CO$ en 525 mL de disolución;
(c) 18,5 mL de $C_3H_5(OH)_3$ ($d = 1{,}26$ g/mL) en 375 mL de disolución.

33. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos?
(a) sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) si hay 150,0 g disueltos en 250,0 mL de disolución acuosa;
(b) urea, $CO(NH_2)_2$, si se disuelven 98,3 mg del sólido de pureza 97,9 por ciento, en 5,00 mL de disolución acuosa;
(c) metanol, CH_3OH ($d = 0{,}792$ g/mL), si se disuelven 125,0 mL en agua suficiente para preparar 15,0 L de disolución.

34. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos?
(a) ácido aspártico ($H_2C_4H_5NO_4$), si se disuelven 0,405 g en agua suficiente para preparar 100,0 mL de disolución;
(b) acetona, C_3H_6O ($d = 0{,}790$ g/mL), si se disuelven 35,0 mL en agua suficiente para preparar 425 mL de disolución;
(c) eter dietílico, $(C_2H_5)_2O$, si se disuelven 8,8 mg en agua suficiente para preparar 3,00 L de disolución.

35. Calcule la cantidad de las siguientes sustancias que debe disolverse en agua para obtener las siguientes disoluciones:
(a) glucosa ($C_6H_{12}O_6$), en gramos, para obtener 75,0 mL de disolución 0,350 M;
(b) metanol, CH_3OH ($d = 0{,}792$ g/mL), en mililitros, para obtener 2,25 L de disolución 0,485 M.

36. Calcule la cantidad de las siguientes sustancias que debe disolverse en agua para obtener las siguientes disoluciones:
(a) etanol, C_2H_5OH ($d = 0{,}789$ g/mL), en litros, para obtener 200,0 L de disolución 1,65 M;
(b) disolución de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36,0 por ciento en masa; $d = 1{,}18$ g/mL), en mililitros, para obtener 12,0 L de disolución 0,234 M.

37. En EE.UU, la concentración de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en la sangre se mide en miligramos por decilitro (mg/dL). En Canada, Reino Unido y otros países, se mide en milimoles por litro (mmol/L), donde 1 mmol = 1×10^{-3} mol. Si una persona tiene un nivel de glucosa en sangre de 85 mg/dL, **(a)** ¿cuál será su nivel de glucosa en mmol/L? **(b)** ¿cuál será la molaridad de la glucosa en sangre?

38. En muchas comunidades, se añade flúor al agua para evitar las caries. En los EE.UU. se suministra a más de la mitad de la población agua fluorada con aproximadamente 1 mg de F^- por litro.
(a) ¿cuál es la molaridad de F^- en un agua que contiene 1,2 mg de F^- por litro?
(b) ¿cuántos gramos de KF sólido habrá que añadir a un depósito de $1{,}6 \times 10^8$ L de agua para que la concentración de fluoruro sea de 1,2 mg de F^- por litro?

39. ¿Cuál de las siguientes disoluciones es una disolución 0,500 M de KCl? Una disolución que contiene,
(a) 0,500 g de KCl por mL;
(b) 36 g de KCl por litro de disolución;
(c) 7,46 mg de KCl por mL de disolución;
(d) 373 g de KCl en 10,00 L de disolución.

40. De las siguientes disoluciones hay dos con la misma concentración ¿cuáles son? **(a)** una disolución que contiene

55,45 g de NaCl por L; **(b)** una disolución que contiene 5,545 g de NaCl por cada 100 g de disolución; **(c)** una disolución que contiene 55,45 g de NaCl por kg de agua; **(d)** una disolución que contiene 55,45 mg de NaCl por mL de disolución; **(e)** una disolución que contiene 5,00 mmol de NaCl por cada 5,00 mL de disolución.

41. ¿Qué disolución tiene la concentración más alta de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$): una disolución del 46 por ciento en masa con una densidad de 1,21 g/mL, o una disolución 1,50 M? Justifique su respuesta.

42. ¿Qué disolución tiene la molaridad más alta de etanol: un vino blanco con 11 por ciento en masa de CH_3CH_2OH ($d = 0{,}95$ g/mL), o la disolución del Ejemplo 4.8? Justifique su respuesta.

43. Una muestra de 10,00 mL de disolución de KNO_3 2,05 M se diluye hasta 250,0 mL. ¿Cuál es la concentración de la disolución diluida?

44. ¿Qué volumen de disolución de $AgNO_3$ 0,750 M debe diluirse con agua para preparar 250,0 mL de disolución de $AgNO_3$ 0,425 M?

45. Se evapora el agua de 125 mL de disolución de K_2SO_4 0,198 M hasta que el volumen se reduce a 105 mL. ¿cuál será la concentración de la disolución final?

46. Una muestra de 25,0 mL de HCl(aq) se diluye hasta 500,0 mL. Si la concentración de la disolución diluida resulta ser 0,085 M, ¿cuál era la concentración de la disolución original?

47. Describa como prepararía una disolución de K_2CrO_4 0,0125 M a partir de una disolución de K_2CrO_4 0,250 M, indicando la combinación de pipetas y matraces aforados que utilizaría. Los tamaños habituales de los matraces aforados en un laboratorio de química general son: 100,0; 250,0; 500,0 y 1000,0 mL y los tamaños habituales de las pipetas son: 1,00; 5,00; 10,00; 25,00 y 50,00 mL.

48. Describa como prepararía 250,0 mL de disolución de KCl 0,175 M a partir de dos litros de disolución de KCl 0,496 M. Indique los detalles suficientes para que otro alumno pueda seguir sus instrucciones.

Reacciones químicas en disolución

49. Para la siguiente reacción:

$$2\,AgNO_3(aq) + Na_2S(aq) \longrightarrow Ag_2S(s) + 2\,NaNO_3(aq)$$

(a) ¿Cuántos gramos de $Na_2S(s)$ se necesitan para reaccionar completamente con 27,8 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,163 M?
(b) ¿Cuántos gramos de $Ag_2S(s)$ se obtienen de la reacción descrita en la parte (**a**)?

50. Se añade un exceso de $NaHCO_3$ a 525 mL de disolución de $Cu(NO_3)_2$ 0,220 M. Estas sustancias reaccionan de la forma siguiente:

$$Cu(NO_3)_2(aq) + 2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow CuCO_3(s) + 2\,NaNO_3(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) ¿Cuántos gramos de $NaHCO_3(s)$ se habrán consumido?
(b) ¿Cuántos gramos de $CuCO_3(s)$ se habrán obtenido?

51. ¿Cuántos mililitros de disolución de K_2CrO_4 0,650 M se necesitan para que precipite como $Ag_2CrO_4(s)$ todo el ion plata que hay en 415 mL de disolución de $AgNO_3$ 0,186 M?

$$2\,AgNO_3(aq) + K_2CrO_4(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,KNO_3(aq)$$

52. Para la siguiente reacción:

$$Ca(OH)_2(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para reaccionar completamente con 415 mL de una disolución de HCl 0,477 M?
(b) ¿Cuántos kilogramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para reaccionar con 324 L de una disolución de HCl de 24,28 por ciento, en masa, y una densidad de 1,12 g/mL?

53. Se diluye exactamente 1,00 mL de una disolución de HNO_3 hasta 100,0 mL. Se utilizan 29,78 mL de disolución de $Ca(OH)_2$ 0,0142 M para convertir todo el HNO_3 en $Ca(NO_3)_2$. El otro producto de la reacción es agua. Calcúlese la molaridad de la disolución concentrada de HNO_3.

54. Una muestra de 5,00 mL de una disolución acuosa de $Na_2H_3PO_4$ requiere 49,1 mL de disolución de NaOH 0,217 M para convertir todo el $Na_2H_3PO_4$ en Na_3PO_4. El otro producto de la reacción es agua. Calcúlese la molaridad de la disolución de $Na_2H_3PO_4$

55. *Veáse* el Ejemplo 4.7 y la Ecuación (4.2). Para las condiciones de este ejemplo, determine:
(a) el número de moles de $AlCl_3$;
(b) la molaridad del $AlCl_3(aq)$, si el volumen de la disolución es, simplemente, los 23,8 mL calculados en el ejemplo.

56. *Veáse* el Ejemplo de recapitulación de este capítulo. Si 138 g de Na_2CO_3 disueltos en 1,42 L de disolución acuosa se tratan con un exceso de NO(g) y $O_2(g)$, ¿cuál es la molaridad del $NaNO_2(aq)$ en la disolución resultante? (Suponga que la reacción es completa.)

57. ¿Cuántos gramos de Ag_2CrO_4 precipitarán si se añade un exceso de $K_2CrO_4(aq)$ a 415 mL de la disolución de $AgNO_3$ 0,186 M del Ejercicio 51?

58. ¿Qué volumen de disolución 0,0797 M de $KMnO_4$ se precisa para convertir 9,13 g de KI a I_2 según la reacción: (Supóngase que hay H_2SO_4 en exceso):

$$2\,KMnO_4 + 10\,KI + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow 6\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,I_2 + 8\,H_2O$$

59. ¿Cuántos gramos de sodio deben reaccionar con 155 mL de H_2O para obtener una disolución 0,175 M de NaOH? (Suponga que el volumen final de la disolución es 155 mL):

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq) + H_2(g)$$

60. Un método para ajustar de la concentración de HCl(aq) consiste en permitir que la disolución reaccione con una pequeña cantidad de Mg.

$$Mg(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

¿Cuántos miligramos de Mg debemos añadir a 250,0 mL de HCl 1,023 M para que la concentración de la disolución de HCl sea exactamente 1,000 M?

61. Una muestra de 0,3126 g de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, requiere 26,21 mL de una disolución de NaOH(aq) para llevar a

cabo la siguiente reacción de forma completa. ¿Cuál es la molaridad de NaOH(aq)?

$$H_2C_2O_4(s) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

62. Se añadieron 25,00 mL de una disolución de HCl(aq) a una muestra de 0,1000 g de $CaCO_3$. Todo el $CaCO_3$ reaccionó, quedando un exceso de HCl(aq).

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Fue necesario añadir 43,82 mL de disolución de $Ba(OH)_2$(aq) 0,01185 M al exceso de HCl(aq), para completar la reacción:

$$2\ HCl(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

¿Cuál era la molaridad de la disolución del HCl(aq) inicial?

Determinación del reactivo limitante

63. ¿Cuántos moles de NO(g) pueden producirse en la reacción de 3,00 mol de NH_3(g) y 4,00 mol de O_2(g)?

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$$

64. La reacción del hidruro de calcio con agua produce hidróxido de calcio e hidrógeno como productos. ¿Cuántos moles de H_2(g) se producen en la reacción de 0,82 mol de CaH_2(s) con 1,54 mol de H_2O(l)?

65. Se añade una muestra de 0,696 mol de Cu a 136 mL de disolución de HNO_3(aq) 6,0 M. Suponiendo que la siguiente reacción es la única que tiene lugar ¿reaccionará todo el Cu?

$$3\ Cu(s) + 8\ HNO_3(aq) \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2(aq) + 4\ H_2O(l) + 2\ NO(g)$$

66. ¿Cuántos gramos de H_2(g) se producen en la reacción de 1,84 g de Al con 75,0 mL de disolución de HCl 2,95 M? [*Sugerencia*: *véase* la Ecuación (4.2)]

67. Una reacción secundaria en el proceso de fabricación del rayón a partir de pulpa de madera es

$$3\ CS_2 + 6\ NaOH \longrightarrow 2\ Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3\ H_2O$$

¿Cuántos gramos de Na_2CS_3 se producen en la reacción de 92,5 mL de CS_2 líquido (d = 1,26 g/mL) y 2,78 mol de NaOH?

68. El litopón es un pigmento blanco brillante que se utiliza en pinturas de interior de base acuosa y consiste en una mezcla de $BaSO_4$ y ZnS. Se obtiene mediante la reacción:

$$BaS(aq) + ZnSO_4(aq) \longrightarrow \underbrace{ZnS(s) + BaSO_4(s)}_{\text{litopón}}$$

¿Cuántos gramos de litopón se producen cuando reaccionan 315 mL de disolución de $ZnSO_4$ 0,275 M y 285 mL de disolución de BaS 0,315 M?

69. El amoníaco puede obtenerse calentando juntos los sólidos NH_4Cl y $Ca(OH)_2$, formándose también $CaCl_2$ y H_2O. **(a)** Si se calienta una mezcla formada por 33,0 g de cada uno de los sólidos NH_4Cl y $Ca(OH)_2$, ¿cuántos gramos de NH_3 se formarán? **(b)** ¿Qué reactivo queda en exceso y en qué cantidad?

70. El cloro puede obtenerse calentando juntos hipoclorito de calcio y ácido clorhídrico, formándose también cloruro de calcio y agua. **(a)** Si se hacen reaccionar 50,0 g de $Ca(OCl)_2$ con 275 mL de disolución 6,00 M de HCl, ¿cuántos gramos de gas cloro se formarán? **(b)** ¿Cuál de los dos reactivos: $Ca(OCl)_2$ o HCl, quedará en exceso y en qué cantidad?

71. El sulfato de cromo(II) es un reactivo usado para ayudar a reducir los dobles enlaces carbono-carbono (C═C) a enlaces simples carbono-carbono (C—C). El reactivo se prepara mediante la reacción:

$$4\ Zn(s) + K_2Cr_2O_7(aq) + 7\ H_2SO_4(aq) \longrightarrow 4\ ZnSO_4(aq) + 2\ CrSO_4(aq) + K_2SO_4(aq) + 7\ H_2O(l)$$

¿Qué cantidad máxima de $CrSO_4$ (en gramos) se podrá obtener de una mezcla reactiva que contiene 3,2 mol de Zn, 1,7 mol de $K_2Cr_2O_7$ y 5,0 mol de H_2SO_4?

72. El tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, se prepara con la siguiente reacción:

$$3\ TiO_2(s) + 4\ C(s) + 6\ Cl_2(g) \longrightarrow 3\ TiCl_4(g) + 2\ CO_2(g) + 2\ CO(g)$$

¿Qué cantidad máxima de $TiCl_4$ (en gramos) se podrá obtener a partir de 35 g de TiO_2, 45 g de Cl_2 y 11 g de C?

Rendimientos teórico, real y porcentual

73. En la reacción de 227 g de CCl_4 con exceso de HF, se forman 187 g de CCl_2F_2 ¿Cuáles son los rendimientos **(a)** teórico, **(b)** real y **(c)** porcentual de esta reacción?

$$CCl_4 + 2\ HF \longrightarrow CCl_2F_2 + 2\ HCl$$

74. En la reacción que se da a continuación, 100,0 g de $C_6H_{11}OH$ dieron 64,0 g de C_6H_{10}. **(a)** ¿Cuál es el rendimiento teórico de esta reacción? **(b)** ¿Cuál es el rendimiento porcentual? **(c)** ¿Qué masa de $C_6H_{11}OH$ hubiera producido 100,0 g de C_6H_{10} si el rendimiento porcentual es el calculado en el apartado **(b)**?

$$C_6H_{11}OH \longrightarrow C_6H_{10} + H_2O$$

75. La criolita es un reactivo industrial importante que se obtiene mediante la reacción:

$$Al_2O_3(s) + 6\ NaOH(aq) + 12\ HF(g) \longrightarrow 2\ Na_3AlF_6(s) + 9\ H_2O(l)$$

En un experimento, 7,81 g de Al_2O_3 y un exceso de HF(g) se disolvieron en 3,50 L de disolución de NaOH 0,141 M. Si se obtuvieron 28,2 g de Na_3AlF_6 ¿Cuál es el rendimiento porcentual del experimento?

76. El nitrógeno gas se puede preparar pasando una corriente de gas amoníaco sobre óxido de cobre(II) sólido, CuO, a altas temperaturas. Los otros productos de la reacción son cobre sólido, Cu, y vapor de agua. En un experimen-

to, 18,1 g de NH_3 y 90,4 g de CuO produjeron 6,63 g de N_2. Calcule el rendimiento porcentual del experimento.

77. La reacción de 15,0 g de C_4H_9OH, 22,4 g de NaBr y 32,7 g de H_2SO_4 produce 17,1 g de C_4H_9Br, según la reacción:

$$C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$$

¿Cuáles son **(a)** el rendimiento teórico, **(b)** el rendimiento real y **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

78. El azobenceno es un intermedio de reacción en la obtención de tintes que puede prepararse haciendo reaccionar nitrobenceno y trietilenglicol en presencia de Zn y KOH. La reacción entre 0,10 L de nitrobenceno (d = 1,20 g/mL) y 0,30 L de trietilenglicol (d = 1,12 g/mL) proporciona 55 g de azobenceno. ¿Cuáles son **(a)** el rendimiento teórico, **(b)** el rendimiento real y **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

$$\underset{\text{nitrobenceno}}{2\,C_6H_5NO_2} + \underset{\text{trietilenglicol}}{4\,C_6H_{14}O_4} \xrightarrow[KOH]{Zn} \underset{\text{azobenceno}}{(C_6H_5N)_2} + 4\,C_6H_{12}O_4 + 4\,H_2O$$

79. ¿Cuántos gramos de ácido acético comercial (97 por ciento en masa de CH_3COOH) deben reaccionar, en exceso de PCl_3, para obtener 75 g de cloruro de acetilo (CH_3COCl), si la reacción tiene un rendimiento del 78,2 por ciento?

$$CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow CH_3COCl + H_3PO_3 \text{ (sin ajustar)}$$

80. Suponga que cada una de las siguientes reacciones tiene un rendimiento del 92 por ciento.
(a) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$
(b) $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$
Si se comienza con 112 g de CH_4 y un exceso de $Cl_2(g)$ en la reacción **(a),** ¿cuántos gramos de CH_2Cl_2 se forman en la reacción **(b)**?

81. Una reacción utilizada para *analizar* un compuesto debe tener un rendimiento de, prácticamente, 100 por cien, pero casi nunca se cuenta con este rendimiento para una reacción utilizada para *sintetizar* un compuesto. Explique esta diferencia.

82. Suponga que se lleva a cabo la reacción de precipitación de $Ag_2CrO_4(s)$ descrita en el Ejemplo 4.11. Si se obtienen 2,058 g de precipitado podemos concluir que el $Ag_2CrO_4(s)$ es casi puro, pero si se obtienen 2,112 g, podemos afirmar con bastante seguridad, que el precipitado no es puro. Explique esta diferencia.

Reacciones consecutivas, reacciones simultáneas

83. ¿Cuántos gramos de HCl se consumen en la reacción de 425 g de una mezcla que contiene 35,2 por ciento de $MgCO_3$ y 64,8 por ciento de $Mg(OH)_2$, en masa?

$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$
$$MgCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2(g)$$

84. ¿Cuántos gramos de CO_2 se producen en la combustión completa de 406 g del gas de una bombona que contiene 72,7 por ciento de propano (C_3H_8) y 27,3 por ciento de butano (C_4H_{10}), en masa?

85. El diclorodifluormetano, que ha sido muy utilizado como refrigerante, puede prepararse según las siguientes reacciones.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl \text{ (sin ajustar)}$$
$$CCl_4 + HF \longrightarrow CCl_2F_2 + HCl \text{ (sin ajustar)}$$

¿Cuántos moles de Cl_2 deben consumirse en la primera reacción para obtener 2,25 kg de CCl_2F_2 en la segunda reacción? Suponga que todo el CCl_4 que se produce en la primera reacción se consume en la segunda.

86. El $CO_2(g)$ producido en la combustión de una muestra de etano se absorbe en $Ba(OH)_2(aq)$, obteniéndose 0,506 g de $BaCO_3(s)$. ¿Cuántos gramos de etano (C_2H_6) deben haberse quemado?

$$C_2H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \text{ (sin ajustar)}$$
$$CO_2(g) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$$

87. El siguiente proceso ha sido utilizado para obtener yodo a partir de salmueras procedentes de los pozos de petróleo de California.

yoduro de sodio + nitrato de plata ⟶ yoduro de plata + nitrato de sodio
yoduro de plata + hierro ⟶ yoduro de hierro(II) + plata
yoduro de hierro(II) + gas cloro ⟶ cloruro de hierro(III) + yodo sólido

¿Cuántos kilogramos de nitrato de plata se necesitan en la primera etapa por cada kilogramo de yodo producido en la tercera etapa?

88. El bromuro de sodio utilizado para producir el bromuro de plata que se usa en fotografía puede prepararse como sigue:

$$Fe + Br_2 \longrightarrow FeBr_2$$
$$FeBr_2 + Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8 \text{ (sin ajustar)}$$
$$Fe_3Br_8 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaBr + CO_2 + Fe_3O_4 \text{ (sin ajustar)}$$

¿Cuántos kilogramos de hierro se consumen para producir $2{,}50 \times 10^3$ kg de NaBr?

89. El silicio de alta pureza se obtiene en un proceso en tres etapas. En la primera se calienta el dióxido de silicio, SiO_2, con carbono sólido produciéndose silicio sólido y monóxido de carbono gas. En la segunda, el silicio sólido se convierte en tetracloruro de silicio líquido, $SiCl_4$, tratándolo con gas cloro. En la última etapa, el $SiCl_4$ se trata con gas hidrógeno para obtener el silicio sólido ultrapuro y el gas cloruro de hidrógeno.
(a) Escriba las ecuaciones químicas ajustadas que representen las tres etapas del proceso.
(b) Calcule las masas de carbono, cloro e hidrógeno necesarias para obtener un kilogramo de silicio.

90. Las siguientes reacciones son la base del procedimiento de fabricación del ácido nítrico, HNO_3:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$
$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

Calcule las masas mínimas de N_2, H_2 y O_2 necesarias para obtener un kilogramo de HNO_3.

91. Cuando se calienta fuertemente una mezcla sólida de $MgCO_3$ y $CaCO_3$ se desprende dióxido de carbono gas y se produce una mezcla sólida de MgO y CaO. Si una muestra de 24,00 g de $MgCO_3$ y $CaCO_3$ produce 12,00 g de CO_2 ¿cuál es el porcentaje en masa de $MgCO_3$ en la mezcla original?

92. Al analizar una mezcla de Fe_2O_3 y FeO se determinó que el porcentaje en masa de Fe era del 72 por ciento. ¿Cuál es el porcentaje en masa de Fe_2O_3 en la mezcla?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

93. Escriba las ecuaciones químicas que representen la siguientes reacciones:
(a) Al calentar (calcinar) piedra caliza (carbonato de calcio), ésta se descompone en óxido de calcio y gas dióxido de carbono.
(b) El mineral sulfuro de cinc calentado en presencia de aire (tostación) se convierte en óxido de cinc y gas dióxido de azufre. (Observe que el oxígeno del aire también es un reactivo.)
(c) El gas propano reacciona con el agua en estado gaseoso obteniéndose una mezcla de los gases monóxido de carbono e hidrógeno (mezcla que se denomina *gas de síntesis*, y que se utiliza en la industria química para obtener otros muchos compuestos).
(d) El gas dióxido de azufre se pasa a través de una disolución acuosa que contiene sulfuro de sodio y carbonato de sodio. Los productos de la reacción son el gas dióxido de carbono y una disolución acuosa de tiosulfato de sodio.

94. Escriba las ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) El fosfato de calcio se calienta con dióxido de silicio y carbono produciéndose silicato de calcio ($CaSiO_3$), fósforo (P_4) y monóxido de carbono. El fósforo y el cloro reaccionan formándose tricloruro de fósforo y éste a su vez reacciona con agua formándose ácido fosforoso.
(b) El metal cobre reacciona con los gases oxígeno, dióxido de carbono y agua, formándose el carbonato de cobre básico, $Cu_2(OH)_2CO_3$, compuesto de color verde. Esta reacción es la causante de la pátina o recubrimiento verde que aparece frecuentemente en las estatuas de bronce expuestas a la intemperie.
(c) El fósforo blanco y el gas oxígeno reaccionan formándose decaóxido de tetrafósforo que, a su vez, reacciona con agua formándose una disolución acuosa de ácido fosfórico.
(d) El dihidrógeno fosfato de calcio reacciona con el hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato), obteniéndose fosfato de calcio, hidrógeno fosfato de sodio, dióxido de carbono y agua. Esta es la reacción más importante que produce el bicarbonato en la preparación de pasteles, pan o galletas.

95. Los tres astronautas del *Apolo 13*, que fueron lanzados el 11 de abril de 1970 y regresaron a la Tierra el 17, se mantuvieron vivos durante la misión, en parte, por los recipientes de hidróxido de litio (LiOH) diseñados para eliminar del aire, el CO_2 exhalado por los astronautas. El hidróxido de litio sólido reacciona con el $CO_2(g)$ para dar Li_2CO_3 sólido y agua. Suponiendo que un astronauta exhala 1,00 kg de CO_2 por día, ¿qué masa de LiOH se requiere para eliminar todo el CO_2 exhalado por los tres astronautas durante la misión?

96. La tiza está compuesta por carbonato de calcio y sulfato de calcio, con algunas impurezas como SiO_2. Solamente el $CaCO_3$ reacciona con HCl(aq) diluido. ¿Cuál es la masa porcentual de $CaCO_3$ en un trozo de tiza de 3,28 g que produce 0,981 g de $CO_2(g)$?

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

97. Se hace pasar $H_2(g)$ sobre $Fe_2O_3(s)$ a 400 °C, produciéndose vapor de agua y un residuo negro, que es un compuesto formado por 72,3 por ciento de Fe y 27,7 por ciento de O. Escriba una ecuación química ajustada para esta reacción.

98. Un sulfuro de hierro que contiene 36,5 por ciento en masa de S, se calienta en presencia de $O_2(g)$, obteniéndose dióxido de azufre y un óxido de hierro que contiene 27,6 por ciento de O en masa. Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.

99. El agua y el etanol, $CH_3CH_2OH(l)$, son miscibles, es decir, se mezclan en todas proporciones. Sin embargo, cuando estos dos líquidos se mezclan, el volumen total de la disolución resultante no es igual a la suma de los volúmenes de los líquidos puros, por lo que se dice que los volúmenes no son aditivos. Por ejemplo, mezclando a 20 ºC, 50,0 mL de agua con 50,0 mL de $CH_3CH_2OH(l)$, el volumen total de la disolución es 96,5 mL, y no 100 mL. (Los volúmenes no son aditivos porque las interacciones y el empaquetamiento de las moléculas de agua son distintas a las interacciones y empaquetamiento de las moléculas de CH_3CH_2OH). Calcule la molaridad del CH_3CH_2OH en una disolución preparada mezclando 50,0 mL de agua con 50,0 mL de $CH_3CH_2OH(l)$, a 20ºC. A esta temperatura, las densidades del agua y del etanol son: 0,99821 g/mL y 0,7893 g/mL, respectivamente.

100. Cuando se mezclan agua y metanol, $CH_3OH(l)$, el volumen total de la disolución resultante no es igual a la suma de los volúmenes de los líquidos puros. (*Véase* el ejercicio 99). Cuando se mezclan a 25ºC, 72,061 g de agua con 192,25 g de $CH_3OH(l)$, la disolución resultante tiene una densidad de 0,86070 g/mL. A 25ºC, las densidades del agua y del metanol son: 0,99705 g/mL y 0,78706 g/mL, respectivamente.
(a) Calcule los volúmenes de los líquidos puros y de la disolución y compruebe que los volúmenes no son aditivos. [*Sugerencia*: aunque los volúmenes no sean aditivos, las masas sí lo son.]
(b) Calcule la molaridad del CH_3OH en la disolución.

101. ¿Qué volumen de disolución de HCl 0,149 M debe añadirse a $1{,}00 \times 10^2$ mL de disolución de HCl 0,285 M, de manera que la disolución resultante tenga una molaridad 0,205 M? Supóngase que los volúmenes son aditivos.

102. ¿Qué volumen de disolución de CH_3OH 0,0175 M debe añadirse a 50,0 mL de disolución de CH_3OH 0,0248 M, de manera que la disolución resultante tenga una molaridad exacta de 0,0200 M? Supóngase que los volúmenes son aditivos.

103. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de NaCl(aq) que contiene 1,52 ppm de Na? [Suponga que el NaCl es la única fuente de Na y que la densidad de la disolución es 1,00 g/mL. Se puede considerar las partes por millón (*ppm*) como g de Na por millón de gramos de disolución.]

104. ¿Cuántos miligramos de $Ca(NO_3)_2$ debe haber en 50,0 L de una disolución que contiene 2,35 ppm de Ca?(*Sugerencia: véase* también el Ejercicio 103.)

105. Una gota (0,05 mL) de disolución de HCl 12,0 M se extiende sobre una hoja delgada de aluminio. Suponga que todo el ácido reacciona y disuelve la hoja de un lado a otro. ¿Cuál será el area en cm^2 del agujero cilíndrico producido? (Densidad del aluminio = 2,70 g/cm^3; espesor de la hoja = 0,10 mm.)

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) + 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

106. Una pequeña pieza de cinc se disuelve en 50,00 mL de disolución de HCl 1,035 M.

$$Zn(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Cuando termina la reacción se determina otra vez la concentración en HCl de la muestra de 50,00 mL, resultan-

do ser 0,812 M. ¿Cuál debe haber sido la masa de cinc disuelta?

107. ¿Cuántos mililitros de una disolución de NH_4NO_3 0,715 M deben diluirse en agua para obtener 1,00 L de disolución con una concentración de 2,37 mg de N por mL?

108. Una muestra de agua del mar tiene una densidad de 1,03 g/mL y 2,8 por ciento en masa de NaCl. Una disolución saturada de NaCl en agua es 5,45 M. ¿Cuántos litros de agua deberían evaporarse de $1{,}00 \times 10^6$ L de agua del mar para que comience a cristalizar el NaCl? (Una disolución saturada contiene disuelta la máxima cantidad posible de soluto.)

109. Se añaden 99,8 mL de una disolución de KI del 12,0 por ciento en masa ($d = 1{,}093$ g/mL) a 96,7 mL de otra disolución de $Pb(NO_3)_2$ del 14,0 por ciento en masa ($d = 1{,}134$ g/mL). ¿Cuántos gramos de PbI_2 se formarán?

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ KI(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\ KNO_3(aq)$$

110. El $CaCO_3$(s) reacciona con HCl(aq) para dar H_2O, $CaCl_2$(aq) y CO_2(g). Si se añaden 1,25 L de HCl(aq) del 25,7 por ciento en masa (d = 1,13 g/mL) a una muestra de 45,0 g de $CaCO_3$(s), ¿cuál será la molaridad de HCl en la disolución cuando se haya completado la reacción? (Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.)

111. Una muestra de 2,05 g de una aleación de hierro y aluminio (ferroaluminio) se disuelve en un exceso de HCl(aq), produciéndose 0,105 g de H_2(g). ¿Cuál es la composición centesimal en masa del ferroaluminio?

$$Fe(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$
$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

112. Una muestra de 0,155 g de una aleación Al-Mg se disuelve en un exceso de HCl(aq), produciéndose 0,0163 g de H_2. ¿Cuál es el porcentaje de Mg en la aleación? [*Sugerencia:* escriba ecuaciones similares a la Ecuación (4.2).]

113. Un líquido orgánico puede ser alcohol metílico (CH_3OH), alcohol etílico (CH_3CH_2OH), o una mezcla de ambos. Una muestra de 0,220 g del líquido arde en un exceso de O_2(g), obteniéndose 0,352 g de CO_2(g). Establezca si el líquido es uno de los alcoholes puros o una mezcla de ambos.

114. La fabricación de alcohol etílico, CH_3CH_2OH, proporciona como subproducto eter dietílico, $(C_2H_5)_2O$. La combustión completa de una muestra de 1,005 g del producto de este proceso proporcionó 1,963 g de CO_2. ¿Cuáles deben ser los porcentajes en masa de CH_3CH_2OH y $(C_2H_5)_2O$ en esta muestra?

115. Una mezcla contiene solamente $CuCl_2$ y $FeCl_3$. Una muestra de 0,7391 g de esta mezcla se disuelve en agua y se trata con $AgNO_3$(aq). Tienen lugar las siguientes reacciones:

$$CuCl_2(aq) + 2\ AgNO_3(aq) \longrightarrow 2\ AgCl(s) + Cu(NO_3)_2(aq)$$
$$FeCl_3(aq) + 3\ AgNO_3(aq) \longrightarrow 3\ AgCl(s) + Fe(NO_3)_3(aq)$$

Se requieren 86,91 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,1463 M para precipitar todos los cloruros como AgCl. ¿cuál es el porcentaje en masa, de cobre en la muestra?

116. En condiciones adecuadas, el sulfato de cobre, el cromato de potasio y el agua reaccionan formándose un producto que contiene los iones Cu^{2+}, CrO_4^{2-} y OH^-. El análisis del compuesto dio 48,7 por ciento de Cu^{2+}, 35,6 por ciento de CrO_4^{2-} y 15,7 por ciento de OH^-.

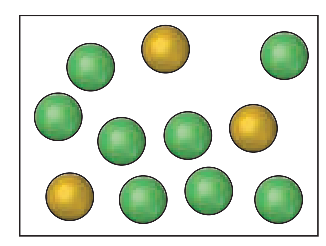
(a) Determine la fórmula empírica del compuesto;
(b) Escriba una posible ecuación para la reacción.

117. Escriba una ecuación química que represente la combustión completa del ácido malónico, compuesto que contiene 34,62 por ciento de C, 3,88 por ciento de H y 61,50 por ciento de O, en masa.

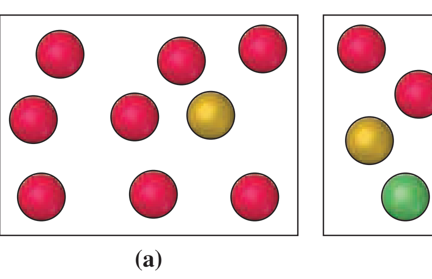
118. El aluminio metal y el óxido de hierro(III) reaccionan para dar óxido de aluminio y hierro metal. ¿Cuál es la máxima cantidad de hierro que puede obtenerse al reaccionar 2,5 g de aluminio con 9,5 g de óxido de hierro(III)? ¿Qué masa del reactivo en exceso queda sin reaccionar?

119. El nitrato de plata es un compuesto químico muy caro. Una estudiante necesita para un experimento 100,0 mL de disolución de $AgNO_3$(aq) 0,0750 M y dispone de 60 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0500 M. La estudiante decide pipetear exactamente 50,0 mL de la disolución en un matraz aforado de 100,0 mL, añadir la masa necesaria de $AgNO_3$ y diluir la disolución resultante hasta exactamente 100,0 mL. ¿Qué masa de $AgNO_3$ debe utilizar?

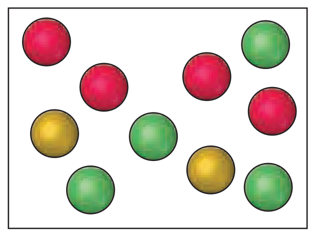
120. Cuando se mezclan azufre (S_8) y cloro en un recipiente de reacción el único producto es dicloruro de diazufre. A continuación se representa la mezcla de partida con esferas amarillas para las moléculas de S_8 y esferas verdes para las moléculas de cloro.



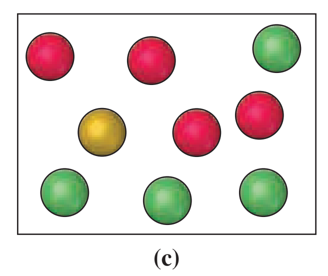
¿Cuál o cuáles de las siguientes representaciones corresponde a los contenidos del reccipiente de reacción después de formarse el dicloruro de diazufre (representado por esferas rojas)?



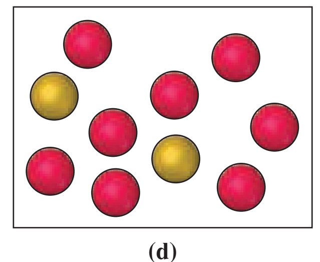
(a)



(b)



(c)



(d)

121. Un método para eliminar los óxidos de nitrógeno (es decir, NO_2) en los gases de combustión de los automóviles es pasar los gases sobre ácido cianúrico sólido, $C_3N_3(OH)_3$. Cuando los gases calientes entran en contacto con el ácido cianúrico, el $C_3N_3(OH)_3$(s) se descompone en ácido isociánico vapor, HCNO(g), que reacciona con el NO_2 de los gases de combustión para dar N_2, CO_2 y H_2O.

¿Cuántos gramos de $C_3N_3(OH)_3(s)$ se necesitan por gramo de NO_2?
[*Sugerencia*: para ajustar la ecuación para la reacción entre el HNCO y el NO_2, ajuste cada tipo de átomo en el siguiente orden, H, C, O y N.]

122. En una determinada reacción, el dicromato de amonio es el único reactivo y el óxido de cromo(III) y el agua son dos de los tres productos de la reacción. ¿Cuál es el tercer producto y cuántos gramos de este producto aparecen por kilogramo de dicromato de amonio descompuesto?

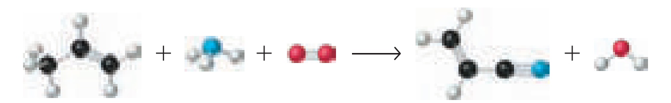
123. Se desea obtener un volumen lo mayor posible de urea 1,25 M, $[CO(NH_2)_2\,(aq)]$, a partir de las siguientes fuentes: 345 mL de disolución de $CO(NH_2)_2$ 1,29 M, 485 mL de disolución de $CO(NH_2)_2$ 0,653 M y 835 mL de disolución de $CO(NH_2)_2$ 0,775 M. ¿Cómo puede hacerse? ¿Cuál es el volumen máximo de disolución que puede obtenerse?

124. El mineral ilmenita, $FeTiO_3$, es una fuente importante del dióxido de titanio, que se utiliza como pigmento blanco. En la primera etapa para su conversión en dióxido de titanio, la ilmenita se trata con ácido sulfúrico y agua formándose $TiOSO_4$ y sulfato de hierro(II) heptahidratado. El dióxido de titanio se obtiene en dos etapas posteriores. ¿Cuántos kilogramos de sulfato de hierro(II) heptahidratado se producen por cada $1{,}00 \times 10^3$ kg de ilmenita procesados?

125. *Véase* el Ejercicio 124. El sulfato de hierro(II) heptahidratado formado al procesar el mineral ilmenita no puede abandonarse en el medioambiente. Su tratamiento posterior incluye la deshidratación por calentamiento produciéndose sulfato de hierro(II) anhidro. Si se continua el calentamiento, el sulfato de hierro(II) se descompone en el óxido de hierro(III) y los gases dióxido de azufre y oxígeno. El óxido de hierro(III) se utiliza en la producción de hierro y acero. ¿Cuántos kilogramos de óxido de hierro(III) se obtiene por cada $1{,}00 \times 10^3$ kg de sulfato de hierro(II) heptahidratado?

126. La melamina, $C_3N_3(NH_2)_3$, utilizada en adhesivos y resinas, se obtiene por un proceso de dos etapas en el que la urea, $CO(NH_2)_2$, es el único material de partida, el ácido isociánico (HNCO) es un producto intermedio y el amoníaco y el dióxido de carbono los subproductos.
(a) Escriba la ecuación ajustada para la reacción neta.
(b) ¿Qué masa de melamina se obtendrá a partir de 100,0 kg de urea si el rendimiento de la reacción neta es el 84 por ciento?

127. El acrilonitrilo se utiliza en la producción de fibras sintéticas, plásticos y objetos de goma. Se puede obtener a partir de propileno (propeno), amoníaco y oxígeno según la reacción ilustrada a continuación con modelos moleculares:



(a) Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.
(b) El rendimiento real de la reacción es 0,73 kg de acrilonitrilo por kilogramo de propileno. ¿Qué masa de amoníaco se necesita, como mínimo, para producir 1,00 tonelada (1000 kg) de acrilonitrilo?

128. Suele ser difícil determinar la concentración de las especies en disolución, especialmente si se trata de especies biológicas que participan en reacciones complejas. Una manera de obtener estas concentraciones es mediante diluciones con moléculas marcadas. En vez de moléculas, sin embargo, nosotros utilizaremos peces.
Un pescador quiere saber el número de peces en un determinado estanque. El pescador pone una marca indeleble en 100 peces y los arroja al estanque. Después de esperar a que se distribuyan uniformemente en el estanque, el pescador empieza a pescar. Al cabo de cierto tiempo pesca 18 peces, de los que cinco están marcados. ¿Cuál es el número total de peces en la piscina?

Problemas de seminario

129. El nitrato de plomo y el yoduro de potasio reaccionan en disolución acuosa formándose un precipitado amarillo de yoduro de plomo. En una serie de experimentos, se varían las masas de los dos reactivos, pero se mantiene en un valor constante de 5,000 g la masa *total* de ambos. El yoduro de plomo obtenido se filtra, se lava, se seca y se pesa. A continuación se muestran los datos para la serie de reacciones.

Experimento	Masa de nitrato de plomo, g	Masa de yoduro de plomo, g
1	0,500	0,692
2	1,000	1,388
3	1,500	2,093
4	3,000	2,778
3	4,000	1,391

(a) Represente los datos de la masa de yoduro de plomo frente a la masa de nitrato de plomo en un gráfico y dibuje la curva o curvas adecuadas conectando los puntos experimentales. ¿Cuál es la masa máxima de precipitado que se puede obtener?
(b) Explique porqué la masa máxima de precipitado se obtiene cuando los reactivos están en proporciones estequiométricas. ¿Cuáles son estas proporciones estequiométricas expresadas como: (1) razón de masas y (2) razón molar?
(c) Demuestre que las proporciones estequiométricas obtenidas en la parte **(b)** están relacionadas con la ecuación ajustada para esta reacción.

130. La *Química Sostenible* es una disciplina emergente que abarca todos los métodos usados para minimizar el impacto medioambiental de las actividades químicas. Entre los aproximadamente 12 principios de la química sostenible se incluye la *economía atómica*, es decir, la eficiencia al reordenar los átomos de los reactivos en el producto deseado. La economía atómica (EA) se expresa como un porcentaje por medio de la ecuación:

$$\text{EA} = \frac{\text{masa fórmula del producto deseado}}{\text{suma de masas fórmula de todos los reactivos}} \times 100\%$$

Por ejemplo, cuando el $H_2(g)$ arde en $O_2(g)$, el único producto es H_2O. Todos los átomos de los reactivos aparecen en el producto y la economía atómica es 100%, como se ve en la ecuación: $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$. En el proceso Raschig descrito en el Atención a … del capítulo 4, en www.masteringchemistry.com,
(a) ¿Cuál es la máxima EA teórica en la síntesis de la hidracina (Ecuación 4B)?
(b) ¿Por qué la EA real es menor que la calculada en el apartado (a)?
(c) Explique por qué la sustitución de la acetona por agua mejora la EA.
(d) Proponga una reacción para la síntesis de la hidracina que tenga una EA de 100 por ciento.

131. El bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$, se puede obtener a partir de la ceniza de sosa, nombre vulgar del carbonato de sodio. La ceniza de sosa se obtiene de dos maneras. Se puede fabricar tomando como materiales de partida dióxido de carbono, amoníaco, cloruro de sodio y agua. También se puede extraer como un mineral llamado *trona* (*véase* la foto a continuación). La ceniza de sosa, ya sea fabricada o mineral, se disuelve en agua y se hace burbujear dióxido de carbono a través de la disolución. El bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$ precipita de esta disolución.

A un químico analítico se le dan dos muestras de bicarbonato de sodio, una procedente del proceso de fabricación y la otra obtenida a partir de la trona, y se le pide que establezca cuál es más pura. La impureza es carbonato de sodio. Decide tratar ambas muestras con ácido clorhídrico para transformar todo el carbonato y el bicarbonato de sodio en cloruro de sodio, dióxido de carbono y agua. A continuación precipita cloruro de plata por reacción del cloruro de sodio con nitrato de plata. Una muestra de 6,93 g de bicarbonato obtenido a partir de trona proporcionó 11,89 g de cloruro de plata. Una muestra de 6,78 g obtenida a partir de carbonato de sodio sintetizado proporcionó 11,77 g de cloruro de plata. ¿Qué muestra de bicarbonato es más pura, es decir, cuál tiene un porcentaje, en masa, mayor de $NaHCO_3$?

Trona
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$

Bicarbonato
$NaHCO_3$

Ejercicios de autoevaluación

132. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos:
(a) $\xrightarrow{\Delta}$; **(b)** (aq);
(c) coeficiente estequiométrico; **(d)** ecuación neta.

133. Describa brevemente las siguientes operaciones o métodos: **(a)** ajuste de una ecuación química; **(b)** preparación de una disolución por dilución; **(c)** determinación del reactivo limitante en una reacción.

134. Explique las diferencias importantes en cada pareja de términos siguientes: **(a)** fórmula química y ecuación química; **(b)** coeficiente estequiométrico y factor estequiométrico; **(c)** soluto y disolvente; **(d)** rendimiento real y rendimiento porcentual; **(e)** reacciones consecutivas y reacciones simultáneas.

135. ¿Cuál es el conjunto correcto de coeficientes estequiométricos cuando se ajusta la ecuación dada a continuación?
(a) $1, 6 \longrightarrow 1, 3, 4$; **(b)** $1, 4 \longrightarrow 1, 2, 2$;
(c) $2, 6 \longrightarrow 2, 3, 2$; **(d)** $3, 8 \longrightarrow 3, 4, 2$.

$$?\ Cu(s) + ?\ HNO_3(aq) \longrightarrow ?\ Cu(NO_3)_2(aq) + ?\ H_2O(l) + ?\ NO(g)$$

136. Una mezcla en reacción contiene 1,0 mol de $CaCN_2$ (cianamida de calcio) y 1,0 mol de H_2O. El máximo número de moles de NH_3 producido es: **(a)** 3,0; **(b)** 2,0; **(c)** entre 1,0 y 2,0; **(d)** menos que 1,0.

$$CaCN_2(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3(g)$$

137. Considere la ecuación química de más abajo. ¿Cuál es el número máximo de moles de K_2SO_4 que pueden obtenerse de una mezcla de reacción que contiene 5,0 mol de cada uno de los reactivos $KMnO_4$, KI y H_2SO_4? **(a)** 3,0 mol; **(b)** 3,8 mol; **(c)** 5,0 mol; **(d)** 6,0 mol; **(e)** 15 mol.

$$2\ KMnO_4 + 10\ KI + 8\ H_2SO_4 \longrightarrow 6\ K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 5\ I_2 + 8\ H_2O$$

138. En la descomposición del carbonato de plata(I) en plata metálica, dióxido de carbono gas y oxígeno gas: **(a)** se forma un mol de oxígeno por cada 2 mol de dióxido de carbono; **(b)** se forman 2 mol de plata metal por cada mol de oxígeno gas; **(c)** se producen igual número de moles de dióxido de carbono gas y oxígeno gas; **(d)** el número de moles de plata metálica formados coincide con el número de moles de carbonato de plata(I) descompuesto.

139. Para preparar una disolución de $NaNO_3$ 1,00 M se necesita: **(a)** 1,00 L de disolución acuosa con 100 g de $NaNO_3$; **(b)** 1 kg de disolución acuosa con 85,0 g de $NaNO_3$; **(c)** 5,00 L de disolución acuosa con 425 g de $NaNO_3$; **(d)** una disolución acuosa conteniendo 8,5 mg de $NaNO_3$ por mL.

140. Para preparar una disolución de KCl 0,50 M a partir de 100,0 mL de disolución de KCl 0,40 M, habrá que: **(a)** añadir 20,0 mL de agua; **(b)** añadir 0,075 g de KCl; **(c)** añadir 0,10 mol de KCl; **(d)** evaporar 20,0 mL de agua.

141. Una disolución acuosa con 5,30 por ciento en masa de LiBr, tiene una densidad de 1,040 g/mL. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución? **(a)** 0,563 M; **(b)** 0,635 M; **(c)** 0,0635 M; **(d)** 0,0563 M; **(e)** 12,0 M.

142. En la reacción de 2,00 mol de CCl_4 con exceso de HF, se forman 1,70 mol de CCl_2F_2.

$$CCl_4 + 2\ HF \longrightarrow CCl_2F_2 + 2\ HCl$$

¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

(a) el rendimiento teórico es 1,70 mol de CCl_2F_2.

(b) el rendimiento teórico es 1,00 mol de CCl_2F_2.

(c) el rendimiento teórico depende del exceso de HF utilizado.

(d) el rendimiento porcentual es del 85%.

143. La combustión incompleta de la gasolina produce CO(g) y CO_2(g). Escriba una ecuación para: **(a)** la combustión completa del componente de la gasolina, octano, C_8H_{18}(l), y **(b)** la combustión incompleta del octano con 25 por ciento del carbono en forma de CO(g).

144. Los minerales calcita, $CaCO_3$, magnesita, $MgCO_3$, y dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, se descomponen por calentamiento para formar el correspondiente óxido del metal sólido y dióxido de carbono gas. Una muestra de 1,000 g de uno de estos minerales se calienta en horno y se obtienen 0,477 g de CO_2 ¿a cuál de los tres minerales pertenece la muestra?

145. Una muestra de 1,000 g de una mezcla de CH_4 y C_2H_6 se analiza quemándola completamente en O_2; y se obtienen 2,776 g de CO_2. ¿Cuál es el porcentaje en masa, de CH_4, en la mezcla? **(a)** 93%; **(b)** 82%; **(c)** 67%; **(d)** 36%; **(e)** menos del 36%.

146. El ácido nítrico, HNO_3, se obtiene a partir del amoníaco, NH_3, mediante las tres reacciones siguientes:

Etapa 1: $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$.

Etapa 2: $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$.

Etapa 3: $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$.

¿Cuál es el máximo número de moles de HNO_3, que pueden obtenerse a partir de 4,00 mol de NH_3? (Supóngase que el NO producido en la etapa 3 no se recicla en la etapa 2). **(a)** 1,33 mol; **(b)** 2,00 mol; **(c)** 2,67 mol; **(d)** 4,00 mol; **(e)** 6,00 mol.

147. El Apéndice E describe una ayuda al estudio llamada mapa conceptual. Utilizando el método del Apéndice E construya un mapa conceptual relacionando los conceptos de las Secciones 4.3, 4.4 y 4.5.

5

Introducción a las reacciones en disolución acuosa

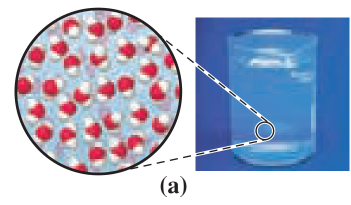
CONTENIDO

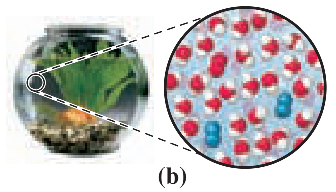
Cuando se mezclan las disoluciones acuosas incoloras de cloruro de cobalto(II) e hidróxido de sodio se forma una nube azul de hidróxido de cobalto(II) sólido. Las reacciones de precipitación son uno de los tres tipos de reacciones que se estudian en este capítulo.

La mayor parte de las reacciones que se realizan en un laboratorio de química general se hacen en disolución acuosa, disoluciones con agua como disolvente. Las disoluciones acuosas son un medio adecuado para poner en contacto cantidades de reactivo medidas con precisión y por ello, no es sorprendente que se utilicen en muchos métodos de la química analítica. En este capítulo se discutirán tres clases diferentes de reacciones en disolución, reacciones de precipitación, ácido-base y de oxidación-reducción, con objeto de entender la naturaleza de las sustancias involucradas, los cambios que ocurren en ellas, y la forma en que cada reacción puede ser utilizada en el laboratorio.

La precipitación, que es la formación de un sólido al mezclar dos disoluciones, es probablemente la evidencia de una reacción química que más fácilmente observan los estudiantes de química general. Una aplicación práctica de la precipitación es la determinación de la presencia de ciertos iones en la disolu-

ción. Si, por ejemplo, no sabemos si el líquido claro e incoloro contenido en una botella sin etiqueta es una disolución de cloruro de bario o de nitrato de bario, podemos salir de dudas fácilmente añadiendo unas gotas de disolución de nitrato de plata a una pequeña muestra del líquido. Si se forma un sólido blanco, la muestra es una disolución de cloruro de bario, si no sucede nada, se trata de nitrato de bario. Los iones Ag^+ del nitrato de plata y los iones Cl^- del cloruro de bario se combinan para producir un precipitado insoluble de AgCl(s). Las reacciones de precipitación son el primer tipo de reacciones que se estudia en este capítulo. Aunque el $Mg(OH)_2$(s) no es soluble en agua, sí es soluble en ácido clorhídrico, HCl(aq), como resultado de una reacción ácido-base. Esta es la reacción mediante la cual la leche de magnesia neutraliza el exceso de ácido del estómago. El hidróxido de magnesio es una base. En este capítulo estudiaremos los ácidos, las bases y las reacciones ácido-base. El tercer tipo de reacciones que se presentan en este capítulo son las reacciones de oxidación-reducción, que pueden encontrarse en todos los aspectos de la vida, desde las reacciones en los organismos vivos, hasta los procesos de fabricación de compuestos químicos, o hasta en temas prácticos tales como el blanqueado de las fibras, la purificación de aguas y la destrucción de los productos tóxicos.





▲ FIGURA 5.1
Visión molecular del agua y de una disolución acuosa de aire
(a) En el agua líquida, las moléculas de agua (en rojo y blanco) están muy próximas entre sí. **(b)** Las moléculas de oxígeno (en rojo) y de nitrógeno (en azul) disueltas están alejadas entre sí, separadas por las moléculas de agua.

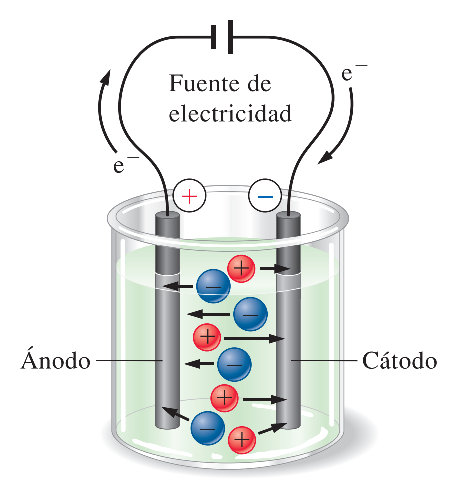
5.1 Naturaleza de las disoluciones acuosas

Intentemos formarnos una imagen mental de una disolución a nivel molecular. La mayor parte de las moléculas en disolución son moléculas de disolvente y se encuentran bastante próximas entre sí. El agua es el disolvente en las disoluciones acuosas y nuestra imagen mental del agua puede ser similar a la mostrada en la Figura 5.1(a). Las partículas de soluto, moléculas o iones, están presentes en número muy inferior y se distribuyen al azar entre las moléculas de soluto. Nuestra imagen mental de una disolución acuosa de oxígeno puede ser similar a la mostrada en la Figura 5.1(b).

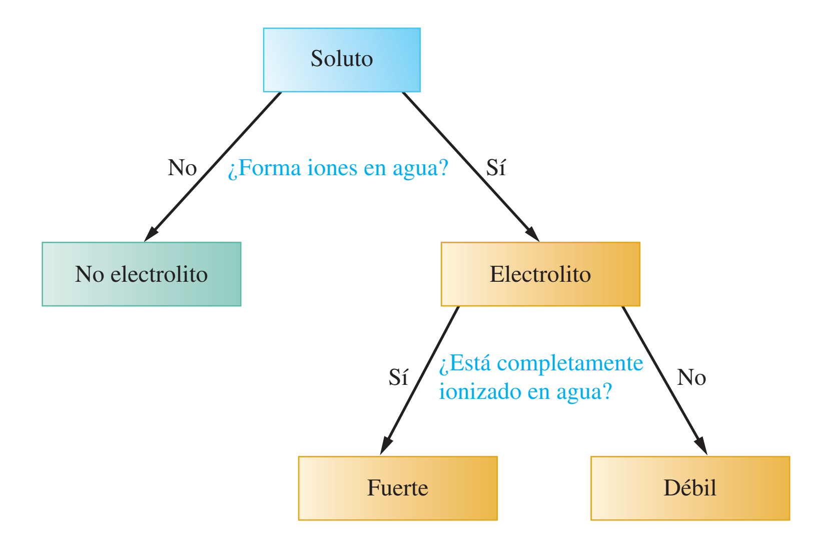
Como vamos a tratar en este capítulo con muchas disoluciones acuosas de iones, puede ser útil examinar la naturaleza de estas disoluciones con algo más de detalle. Una característica importante de estas disoluciones, es que conducen la electricidad, siempre que la concentración de iones no sea demasiado baja. Una disolución acuosa de iones conduce la electricidad porque los iones se pueden mover libremente uno de otro, transportando cada uno una cierta cantidad de carga. (En un conductor metálico, como el cobre o el wolframio, los electrones transportan la carga). La manera como la electricidad es transportada por los iones se muestra en la Figura 5.2.

► Si un soluto está *completamente ionizado*, prácticamente todo el soluto existe en forma iónica. Si un soluto está *parcialmente ionizado*, solo algunas (no todas) moléculas del soluto se convierten en iones.

Depende de la naturaleza del soluto(s) si una disolución acuosa es conductora o no. El agua pura contiene tan pocos iones que no conduce la corriente eléctrica. Sin embargo, algunos solutos en agua se disocian en iones haciendo que la disolución acuosa sea un conductor eléctrico, estos solutos se denominan **electrolitos**. Los solutos que no producen iones en el agua se llaman **no electrolitos**. Todos los electrolitos producen iones en agua pero no todos tienen la misma tendencia a producir io-



► FIGURA 5.2
Conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas
En la disolución se sumergen dos barras de grafito denominadas electrodos. Una fuente externa de electricidad hace pasar electrones desde una barra de grafito hasta la otra. Como consecuencia, en un electrodo se crea una carga positiva y en el otro una carga negativa (derecha). En la disolución los iones positivos (cationes) son atraídos hacia el electrodo negativo o *cátodo* y los iones negativos (aniones) son atraidos hacia el electrodo positivo o *ánodo*. La carga eléctrica, por tanto, es transportada a través de la disolución gracias a la migración de los iones. En el Capítulo 20 se estudian otros aspectos importantes de la conductividad eléctrica.



◀ FIGURA 5.3
Esquema de clasificación de los solutos

nes. Un **electrolito fuerte** es una sustancia que está prácticamente *ionizada totalmente* en disolución acuosa. Dicho en otras palabras, un electrolito fuerte tiene una fuerte (o alta) tendencia a producir iones. Un **electrolito débil** es una sustancia que está solo *parcialmente ionizada* en disolución acuosa. Un electrolito débil tiene una tendencia débil (o baja) a producir iones. La Figura 5.3 muestra un esquema para clasificar los solutos.

Con el aparato mostrado en la Figura 5.4 podemos detectar la presencia de iones en una disolución acuosa midiendo la capacidad de la disolución para conducir la corriente eléctrica. Hay tres posibilidades:

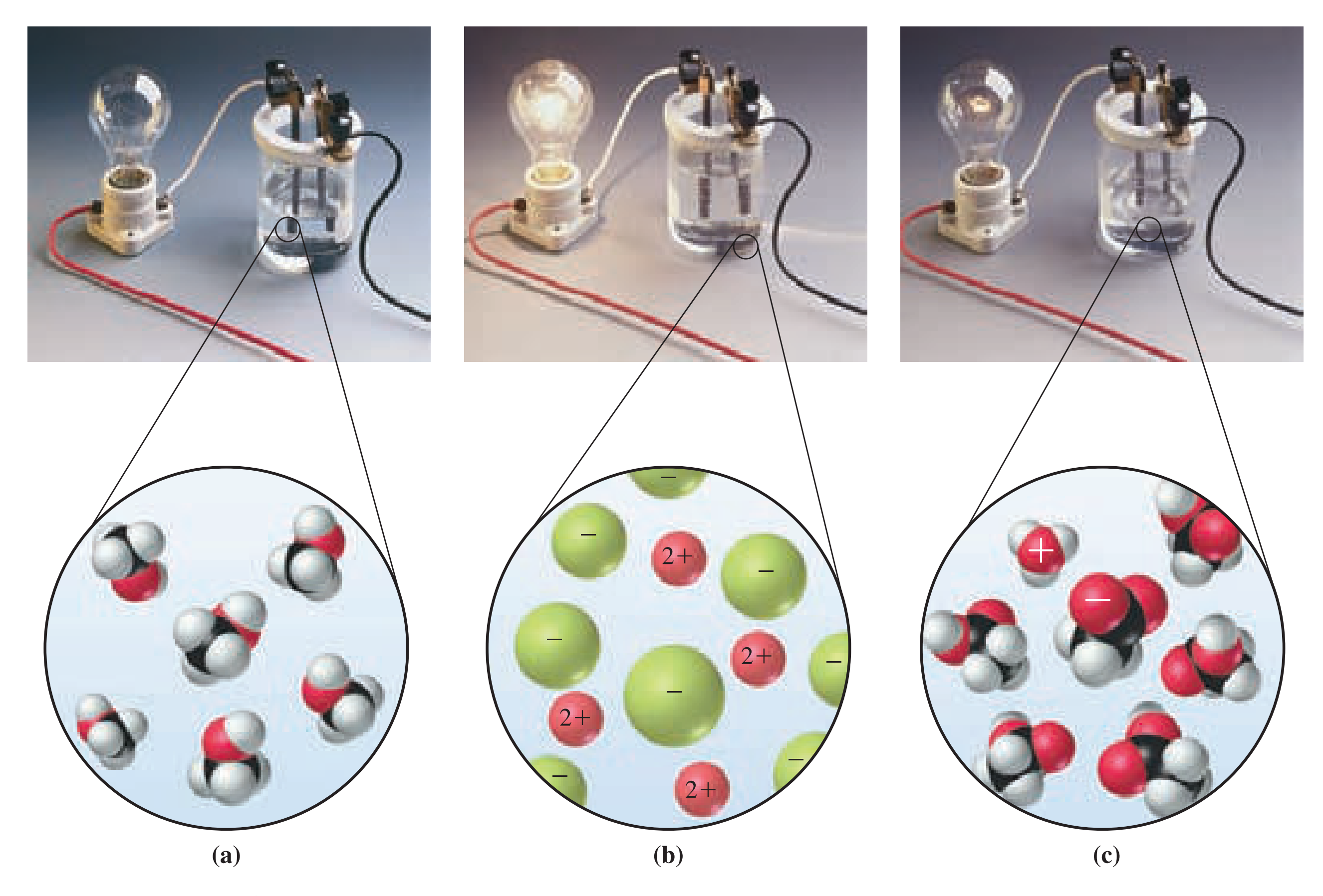
- *La bombilla no se enciende* (Figura 5.4a). Conclusión: no hay iones presentes (o su concentración es muy baja). La disolución es de un no electrolito o se trata de una disolución extremadamente diluida de un electrolito. El metanol, CH_3OH, es un ejemplo de soluto que no produce iones en agua; el metanol es un *no electrolito*. La imagen microscópica de la Figura 5.4(a) representa una disolución acuosa de metanol, en ella puede verse que ninguna molécula de CH_3OH está ionizada en agua.
- *La bombilla se enciende y da una luz muy intensa* (Figura 5.4b). Conclusión: la concentración de los iones en la disolución es alta. El soluto es un *electrolito fuerte*. El cloruro de magnesio, $MgCl_2$, es un compuesto iónico que se ioniza completamente en agua. La imagen microscópica de la Figura 5.4(b) representa una disolución acuosa de $MgCl_2$, que contiene iones Mg^{2+}, e iones Cl^- en el disolvente.
- *La bombilla se enciende solo débilmente* (Figura 5.4c). Conclusión: la concentración de los iones en la disolución es *baja*. La disolución puede ser una disolución de un electrolito débil, como el ácido acético, CH_3COOH, o una disolución diluida (pero no muy diluida) de un electrolito fuerte. La imagen microscópica de la Figura 5.4(c) representa una disolución acuosa de CH_3COOH, donde solo algunas moléculas de CH_3COOH están ionizadas. Una disolución de CH_3COOH es poco conductora de la electricidad.

RECUERDE

que la conductividad eléctrica de una disolución depende de dos factores: (1) la concentración total de electrolito y (2) el grado de disociación de éste en iones. Por ejemplo, una disolución 0,001 M de HCl conducirá la electricidad, pero una disolución 1×10^{-6} M de HCl no conducirá, a pesar que todas las moléculas de HCl están disociadas en las dos disoluciones en iones H^+ y iones Cl^-.

Las siguientes generalizaciones nos ayudarán a decidir si un determinado soluto en disolución acuosa tiene más probabilidad de ser un no electrolito, un electrolito fuerte o un electrolito débil.

- Generalmente, todos los compuestos iónicos solubles y solo unos pocos compuestos moleculares son electrolitos fuertes.
- La mayoría de los compuestos moleculares son, o no electrolitos o electrolitos débiles.



▲ FIGURA 5.4
Tres tipos de electrolitos
En **(a)** no hay iones a qué referirse, solo moléculas. El metanol (alcohol metílico), CH_3OH, es un *no electrolito* en disolución acuosa. En **(b)** el soluto está presente casi exclusivamente en forma de iones individuales. El $MgCl_2$ es un *electrolito fuerte* en disolución acuosa. En **(c)** aunque la mayor parte del soluto está en forma de moléculas, una pequeña fracción de las moléculas se ioniza. El CH_3COOH es un *electrolito débil* en disolución acuosa. Las moléculas de CH_3COOH que se ionizan dan iones acetato CH_3COO^- e iones H^+, y los iones H^+ se unen a su vez a las moléculas de agua formándose iones hidronio, H_3O^+.

RECUERDE

que las moléculas de disolvente están dispuestas según un empaquetamiento denso. En diagramas como los de la Figura 5.4, frecuentemente representaremos el disolvente como un fondo uniformemente coloreado y solo mostraremos las partículas del soluto

Consideremos ahora cuál es la mejor manera de representar estos tres tipos de sustancias en las ecuaciones químicas. Para el compuesto iónico soluble en agua $MgCl_2$, se puede escribir:

$$MgCl_2(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Mediante esta ecuación queremos indicar que en presencia de agua, las unidades fórmula de $MgCl_2$ están disociadas en iones separados. La mejor representación del $MgCl_2(aq)$ es: $Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$.

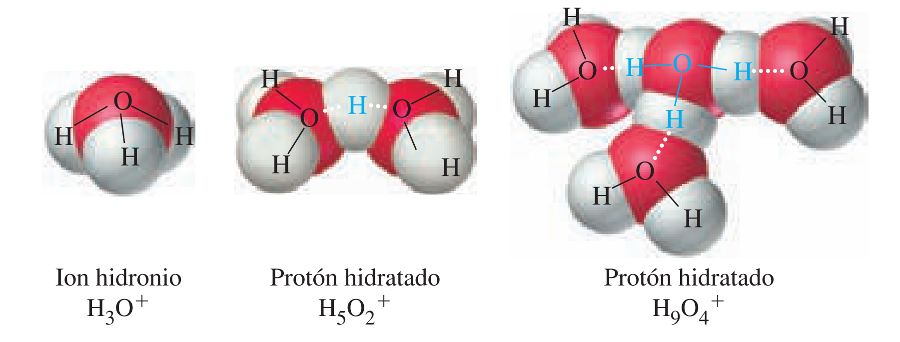
El cloruro de hidrógeno, HCl, es un ejemplo de compuesto molecular que es un electrolito fuerte. Cuando el HCl se disuelve en agua, tiene lugar la siguiente reacción:

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La mejor representación del ácido clorhídrico, HCl(aq), es $H^+(aq) + Cl^-(aq)$.

El catión hidrógeno H^+ es una especie interesante e importante que ha sido objeto de muchas investigaciones. El ion H^+, un simple protón, es una partícula muy pequeña que interacciona con las moléculas de agua de su alrededor. El ion H^+, como tal, no existe en las disoluciones acuosas. Su forma real es como *ion hidronio*, H_3O^+, en el que un ion H^+ se une a una molécula de H_2O. El ion hidronio a su vez interacciona con las moléculas de agua que le rodean formando especies adicionales como $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$

► La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda el nombre de *ion oxonio* para el H_3O^+. Sin embargo, esta recomendación no está universalmente adoptada por los químicos.



◀ FIGURA 5.5
El protón hidratado
El ion hidronio, H_3O^+, interacciona con otras moléculas de agua mediante atracciones electrostáticas.

(*véase* la Figura 5.5) y muchas otras. Estas interacciones se denominan *hidratación* y representaremos de forma abreviada al protón hidratado como $H^+(aq)$. Cuando se desee poner de relieve la interacción del protón con una sola molécula de agua, escribiremos $H_3O^+(aq)$. En el Capítulo 12 estudiaremos estas interacciones y en el Capítulo 16 las utilizaremos extensamente.

En una disolución de un electrolito débil, la reacción en la que se producen los iones no transcurre completamente. De todas las moléculas que están en la disolución, solamente una fracción de ellas está ionizada. La ecuación se escribe con una doble flecha como se muestra a continuación:

$$CH\,COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

la doble flecha indica que el proceso es *reversible*. Mientras que algunas moléculas de CH_3COOH (ácido acético) se ionizan, otros iones H^+ y CH_3COO^- de la disolución se recombinan para formar moléculas de CH_3COOH otra vez. Sin embargo, en una determinada disolución de ácido acético, las proporciones relativas de ácido ionizado y no ionizado (molecular), se mantienen constantes. La especie predominante es la molécula CH_3CO-OH y la mejor representación de la disolución es $CH_3COOH(aq)$ y *no* $H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$. Piense en esto de la siguiente manera: si pudiésemos ponerle una marca a un determinado grupo de átomos CH_3COO y vigilarlo a lo largo del tiempo, algunas veces lo veríamos como ión CH_3COO^-, pero la mayor parte del tiempo sería una molécula CH_3COOH.

RECUERDE
que hay fórmulas diferentes para el ácido acético. La fórmula molecular, $C_2H_4O_2$, no hace distinción entre los tipos de átomos de hidrógeno. La fórmula $HC_2H_3O_2$ indica un solo átomo de H ionizable y CH_3COOH y CH_3CO_2H muestran además que el átomo de H ionizable forma parte del grupo carboxilo. Recuerde, que el grupo carboxilo y los ácidos carboxílicos se introducen en el Capítulo 3.

Para representar un no electrolito escribimos su fórmula molecular. Así, para una disolución de metanol en agua escribiríamos $CH_3OH(aq)$.

Con esta nueva información acerca de la naturaleza de las disoluciones acuosas podemos introducir una notación muy práctica para las concentraciones de las disoluciones. En una disolución 0,0050 M de $MgCl_2$, podemos suponer que todo el $MgCl_2$ está completamente disociado en sus iones. Como hay dos iones Cl^- por cada ion Mg^{2+}, podemos decir que la disolución es 0,0050 M en Mg^{2+} y 0,0100 M en Cl^-. Mejor todavía, introduzcamos un símbolo especial para la concentración de las especies en disolución, los corchetes [ ]. La notación $[Mg^{2+}] = 0{,}0050$ M significa que la concentración de la especie dentro de los corchetes, es decir Mg^{2+}, es 0,0050 mol/L. Así,

$$\textit{en}\ MgCl_2\ 0{,}0050\ M\text{: } [Mg^{2+}] = 0{,}0050\ M;\ [Cl^-] = 0{,}0100\ M;\ [MgCl_2] = 0\ M$$

Aunque generalmente no se escriben expresiones como $[MgCl_2] = 0$, lo hacemos aquí para resaltar que en la disolución prácticamente no hay $MgCl_2$ sin disociar.*

El Ejemplo 5.1 muestra cómo calcular las concentraciones de los iones en una disolución de un electrolito fuerte.

---

* Decir que un electrolito fuerte en disolución acuosa está completamente disociado en sus iones individuales es una buena aproximación, pero constituye una simplificación. Algunos de los cationes y aniones pueden estar asociados en unidades llamadas *pares iónicos*. Sin embargo, para bajas concentraciones de las disoluciones como las que vamos a utilizar, suponer la disociación completa no introducirá errores importantes en nuestros resultados.

EJEMPLO 5.1 Cálculo de las concentraciones iónicas en una disolución de un electrolito fuerte

¿Cuáles son las concentraciones de los iones aluminio y sulfato en $Al_2(SO_4)_3$(aq) 0,0165 M?

Planteamiento

El soluto es un electrolito fuerte y se disocia completamente en agua. Primero escribimos la ecuación química ajustada para representar la disociación del $Al_2(SO_4)_3$.

Resolución

La disociación del $Al_2(SO_4)_3$ se representa por la ecuación siguiente:

$$Al_2(SO_4)_3(s) \xrightarrow{H_2O} 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ SO_4^{2-}(aq)$$

En las ecuaciones siguientes, los factores estequiométricos en azul, se deducen porque un mol de $Al_2(SO_4)_3$ produce 2 mol de Al^{3+} y 3 mol de SO_4^{2-} .

$$[Al^{3+}] = \frac{0{,}0165\ \text{mol}\ Al_2(SO_4)_3}{1\ \text{L}} \times \frac{2\ \text{mol}\ Al^{3+}}{1\ \text{mol}\ Al_2(SO_4)_3} = \frac{0{,}0330\ \text{mol}\ Al^{3+}}{1\ \text{L}} = 0{,}0330\ \text{M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}0165\ \text{mol}\ Al_2(SO_4)_3}{1\ \text{L}} \times \frac{3\ \text{mol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{mol}\ Al_2(SO_4)_3} = \frac{0{,}0495\ \text{mol}\ SO_4^{2-}}{1\ \text{L}} = 0{,}0495\ \text{M}$$

Conclusión

Para un electrolito fuerte, las concentraciones de los iones serán siempre múltiplos enteros de la molaridad del electrolito. Por ejemplo, en una disolución 0,0165 M de $MgCl_2$ tendremos: $[Mg^{2+}] = 1 \times 0{,}0165$ M y $[Cl^-] = 3 \times 0{,}0165$ M.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Los iones más abundantes en el agua del mar son Na^+, Mg^{2+} y Cl^-. El agua del mar tiene aproximadamente unas concentraciones 0,438 M de NaCl y 0,0512 M de $MgCl_2$. ¿Cuál es la molaridad de Cl^-, es decir, el valor total de $[Cl^-]$ en el agua del mar?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En una planta de tratamiento de agua se añade ion fluoruro al agua hasta una concentración de 1,5 mg F^-/L.

(a) ¿Cuál es la molaridad del ion fluoruro en esta agua?

(b) Si el ion fluoruro del agua procede de fluoruro de calcio, ¿qué masa de fluoruro de calcio hay en $1{,}00 \times 10^6$ L de esta agua?

5.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

(1) ¿qué disolución conduce mejor la electricidad?
(a) 0,50 M CH_3COCH_3; **(b)** 0,50 M CH_3CH_2OH; **(c)** 1,00 M $CH_2OHCHOHCH_2OH$;
(d) 0,050 M CH_3COOH; **(e)** 0,025 M $RbNO_3$.

(2) ¿qué disolución tiene la mayor molaridad total de iones?
(a) 0,008 M $Ba(OH)_2$; **(b)** 0,010 M KI; **(c)** 0,011 M CH_3COOH;
(d) 0,030 M $HOCH_2CH_2OH$; **(e)** 0,004 M $Al_2(SO_4)_3$;

5.2 Reacciones de precipitación

Algunas sales metálicas como el NaCl son muy solubles en agua. Otras como el AgCl son muy poco solubles. De hecho, se disuelve tan poco AgCl en agua que generalmente consideramos este compuesto *insoluble*. Las reacciones de precipitación tienen lugar cuando se combinan determinados aniones y cationes obteniéndose como producto un sólido iónico insoluble que se llama **precipitado**. Las reacciones de precipitación se utilizan en el laboratorio para identificar los iones presentes en una disolución, como muestra la Figura 5.6. En la industria, las reacciones de precipitación se utilizan para obtener numerosos

compuestos químicos. Por ejemplo, cuando se extrae magnesio del agua del mar, la primera etapa consiste en la precipitación de Mg^{2+}, como $Mg(OH)_2(s)$. Nuestro objetivo en esta sección es representar las reacciones de precipitación mediante ecuaciones químicas y aplicar algunas reglas sencillas para predecir estas reacciones.

▲ FIGURA 5.6
Test cualitativo de Cl^- en el agua potable
Una prueba para detectar el ion Cl^- en el agua potable consiste en añadir unas gotas de una disolución de $AgNO_3(aq)$. La formación de un precipitado de $AgCl(s)$ confirma la presencia del Cl^-.

Ecuaciones iónicas netas

La reacción entre el nitrato de plata y el yoduro de sodio en disolución acuosa produce nitrato de sodio en disolución y un precipitado amarillo de yoduro de plata. (Figura 5.7). Aplicando los principios de escritura de ecuaciones del Capítulo 4, se puede escribir:

$$AgNO_3(aq) + NaI(aq) \longrightarrow AgI(s) + NaNO_3(aq) \qquad \textbf{(5.1)}$$

Se puede observar una contradicción entre la Ecuación (5.1) y algo visto antes en este capítulo. En sus disoluciones acuosas, los compuestos iónicos solubles $AgNO_3$, NaI y $NaNO_3$, todos ellos electrolitos *fuertes*, deberían representarse por sus iones separados.

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq) \qquad \textbf{(5.2)}$$

Podríamos decir que la Ecuación (5.1) es la forma de la ecuación con las «fórmulas completas», mientras que la Ecuación (5.2) es la forma con las «fórmulas iónicas». Observe también que en la Ecuación (5.2) el $Na^+(aq)$ y el $NO_3^-(aq)$ aparecen en los dos lados de la ecuación. Estos iones no son reactivos; se encuentran presentes en la reacción sin modificarse y se les denomina **iones espectadores**. Si eliminamos los iones espectadores, lo que queda es la ecuación iónica neta:

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s) \qquad \textbf{(5.3)}$$

Una **ecuación iónica neta** es una ecuación que incluye solamente los participantes en la reacción, estando cada participante indicado mediante el símbolo o fórmula que mejor lo representa. Se escriben símbolos para los iones individuales (tales como $Ag^+(aq)$), y fórmulas completas para los sólidos insolubles (tales como AgI(s)). Como en las ecuaciones iónicas netas intervienen especies con carga eléctrica, los iones, una ecuación iónica neta debe tener ajustados tanto los números de átomos de cada tipo, como las cargas eléctricas. Debe aparecer la misma carga eléctrica neta en los dos lados de la ecuación. A lo largo de este capítulo, representaremos la mayoría de las reacciones químicas en disolución acuosa mediante ecuaciones iónicas netas.

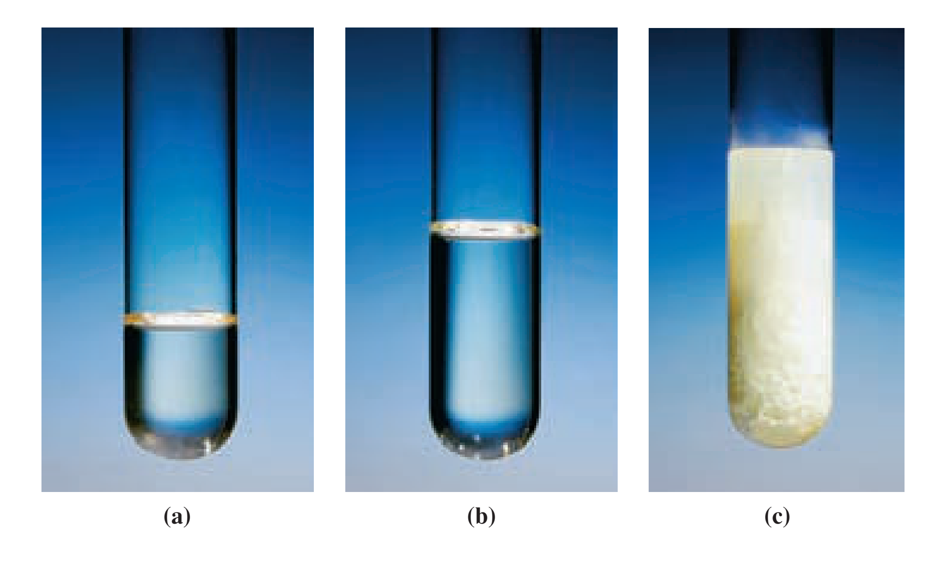
RECUERDE

que aunque los sólidos insolubles estén formados por iones, no se indican las cargas iónicas en la fórmula completa. Es decir, se escribe AgI(s) y no Ag^+I^- (s).

Predicción de las reacciones de precipitación

Supongamos que nos preguntan si hay precipitación cuando se mezclan las siguientes disoluciones acuosas.

$$AgNO_3(aq) + KBr(aq) \longrightarrow ? \qquad \textbf{(5.4)}$$



◄ FIGURA 5.7
Un precipitado de yoduro de plata
Cuando se añade una disolución acuosa de $AgNO_3$ **(a)**, a otra de NaI **(b)**, precipita AgI(s), un sólido insoluble de color amarillento **(c)**.

Una buena manera de empezar es reescribir en forma iónica la expresión (5.4).

$$Ag^{+}(aq) + NO_3^{-}(aq) + K^{+}(aq) + Br^{-}(aq) \longrightarrow ? \qquad (5.5)$$

Solamente hay dos posibilidades: o bien alguna combinación de catión y anión conduce a un sólido insoluble o precipitado, o bien no es posible semejante combinación y no hay ninguna reacción.

Para predecir lo que sucede sin ir al laboratorio a realizar experimentos, necesitamos información acerca de los tipos de compuestos iónicos que son solubles en agua y los que son insolubles. Los compuestos insolubles se forman cuando se mezclan los iones adecuados en disolución. No disponemos de reglas para predecir la solubilidad de todos los compuestos, pero sí para la mayoría de los solutos iónicos comunes. La Tabla 5.1 presenta de forma resumida estas reglas de solubilidad.

▶ En principio todos los compuestos iónicos se disuelven algo en agua, aunque sea muy ligeramente. En la práctica, consideraremos que un compuesto es insoluble si la máxima cantidad que podemos disolver es menos de aproximadamente 0,01 mol/L

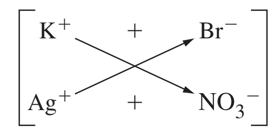
TABLA 5.1 Reglas de solubilidad para sólidos iónicos comunes

Cuando haya conflicto entre dos de las siguientes reglas numeradas, sígase el dictamen de la regla de menor número. Así se llegará a la predicción correcta en la mayoría de casos.

1. Las sales de cationes del grupo 1 (con algunas excepciones para el Li^{+}) y el catión NH_4^{+} son solubles.
2. Los nitratos, acetatos y percloratos son solubles.
3. Las sales de plata, plomo y mercurio(I) son insolubles.
4. Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles.
5. Los carbonatos, fosfatos, sulfuros, óxidos e hidróxidos son insolubles (los sulfuros de cationes del grupo 2 y los hidróxidos de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} son ligeramente solubles).
6. Los sulfatos son solubles excepto los de calcio, estroncio y bario.

RECUERDE

que cuando dos compuestos iónicos forman un precipitado sólido hay un intercambio de iones. Cuando se forma AgBr a partir de KBr y $AgNO_3$, tiene lugar el siguiente intercambio



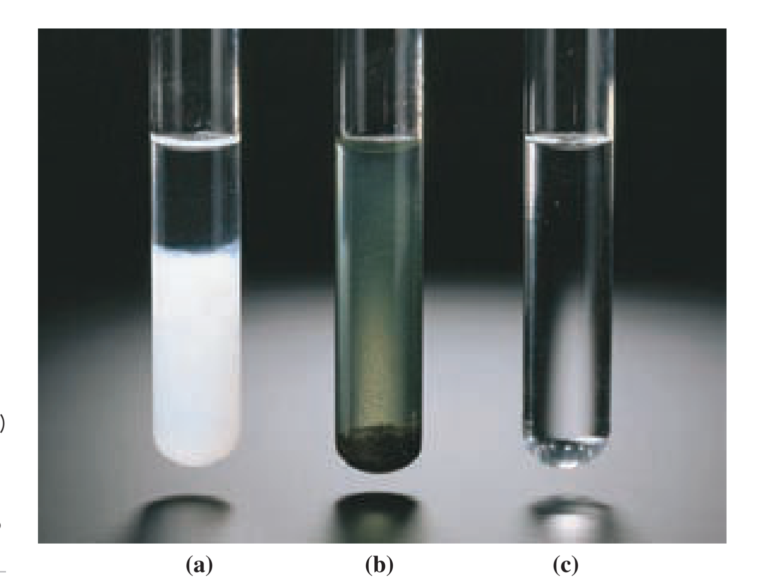
Las reglas de la Tabla 5.1 se aplican secuencialmente, teniendo preferencia la de número menor, en caso de conflicto entre ellas. De acuerdo con estas reglas, el AgBr(s) es insoluble en agua (la regla 3 tiene preferencia sobre la 4) y debería de precipitar, mientras que el KNO_3(s) es soluble (regla 1). La expresión (5.5) escrita como ecuación iónica es:

$$Ag^{+}(aq) + NO_3^{-}(aq) + K^{+}(aq) + Br^{-}(aq) \longrightarrow AgBr(s) + K^{+}(aq) + NO_3^{-}(aq)$$

Para la ecuación iónica neta tenemos:

$$Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq) \longrightarrow AgBr(s) \qquad (5.6)$$

Las tres predicciones relativas a reacciones de precipitación que se hacen en el Ejemplo 5.2 se verifican en la Figura 5.8.



▶ FIGURA 5.8
Comprobación de las predicciones del Ejemplo 5.2
(a) Cuando se añade NaOH(aq) a $MgCl_2$(aq), se forma un precipitado blanco de $Mg(OH)_2$. **(b)** Cuando se añade la disolución incolora de BaS(aq) a una disolución azul de $CuSO_4$(aq), se forma un precipitado oscuro. El precipitado es una mezcla de un sólido blanco, $BaSO_4$(s), y otro negro, CuS(s); un pequeño exceso de $CuSO_4$ permanece en disolución. **(c)** Cuando se mezclan las disoluciones incoloras $(NH_4)_2SO_4$(aq) y $ZnCl_2$(aq) no hay reacción.

EJEMPLO 5.2 Utilización de las reglas de solubilidad para predecir reacciones de precipitación

Diga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba la ecuación iónica neta de la reacción.

(a) $NaOH(aq) + MgCl_2(aq) \longrightarrow ?$

(b) $BaS(aq) + CuSO_4(aq) \longrightarrow ?$

(c) $(NH_4)_2SO_4(aq) + ZnCl_2(aq) \longrightarrow ?$

Planteamiento

Todos los compuestos en **(a)**, **(b)** y **(c)** son solubles y se disocian en disolución. Según las reglas de solubilidad de la Tabla 5.1, determine si los iones positivos de algún compuesto se pueden combinar con el ion negativo del otro para formar un compuesto soluble o insoluble. Si solamente se forman compuestos solubles, todos los iones permanecerán en la disolución; no hay reacción. Si se forma un compuesto insoluble, el compuesto insoluble precipita de la disolución. La ecuación iónica neta para la reacción de precipitación se obtiene eliminando los iones espectadores de la ecuación iónica total.

Resolución

En cada caso, **(a)**, **(b)** o **(c)**, se aplica la estrategia descrita anteriormente.

(a) En disolución acuosa el NaOH nos da Na^+ y OH^- mientras que el $MgCl_2$ produce Mg^{2+} y Cl^-. La combinación de Na^+ y Cl^- da NaCl que es soluble, por tanto los iones Na^+ y Cl^- permanecen en la disolución. Sin embargo, la combinación de Mg^{2+} y OH^- da $Mg(OH)_2$, que es insoluble. La ecuación iónica completa es:

$$2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

y después de eliminar los iones espectadores tenemos:

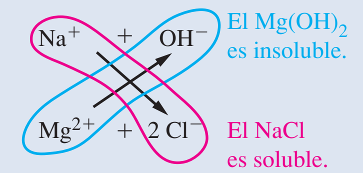
$$2\,OH^-(aq) + Mg^{2+}(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

(b) En disolución acuosa el BaS nos da Ba^{2+} y S^{2-} mientras que el $CuSO_4$ produce Cu^{2+} y SO_4^{2-}. El Ba^{2+} y el SO_4^{2-} se combinan para dar $BaSO_4$ que es insoluble y el Cu^{2+} y el S^{2-} se combinan para dar CuS que también es insoluble. La ecuación iónica completa es:

$$Ba^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) + Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + CuS(s)$$

La ecuación anterior es también la ecuación iónica neta porque no hay iones espectadores.

(c) Se obtienen los iones en disolución: NH_4^+, SO_4^{2-}, Zn^{2+} y Cl^-. Como todas las posibles combinaciones de iones conducen a compuestos solubles en agua, todos los iones permanecen en la disolución. No hay variación.



Conclusión

Los problemas de este tipo se pueden resolver dibujando el diagrama que se encuentra a la derecha para la resolución del apartado **(a)**.

Cuando adquiera experiencia, será capaz de escribir directamente una ecuación iónica neta, sin escribir una ecuación iónica que incluye los iones espectadores.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique si se forma un precipitado completando cada una de las siguientes reacciones en forma de ecuación iónica neta. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) $AlCl_3(aq) + KOH(aq) \longrightarrow ?$

(b) $K_2SO_4(aq) + FeBr_3(aq) \longrightarrow ?$

(c) $CaI_2(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow ?$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Indique mediante una ecuación iónica neta si se forma un precipitado cuando se mezclan los siguientes compuestos en disolución acuosa. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) fosfato de sodio + cloruro de aluminio $\longrightarrow ?$

(b) sulfato de aluminio + cloruro de bario $\longrightarrow ?$

(c) carbonato de amonio + nitrato de plomo $\longrightarrow ?$

5.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Aplique las reglas de solubilidad de la Tabla 5.1 para predecir si cada uno de los siguientes sólidos es soluble o insoluble en agua. ¿Para cuál de ellos no son concluyentes las reglas de solubilidad?

(a) $Al_2(SO_4)_3$; **(b)** $Cr(OH)_3$; **(c)** K_3PO_4; **(d)** Li_2CO_3; **(e)** ZnS; **(f)** $Mg(MnO_4)_2$; **(g)** $AgClO_4$; **(h)** $CaSO_4$; **(i)** PbO.

5.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...

Si un compuesto iónico insoluble, como el AgCl, es un electrolito fuerte o débil?

El cloruro de plata, AgCl, es un compuesto iónico. Cuando se disuelve en agua se disocia en Ag^+ y Cl^-, en un 100 por cien; no hay pares iónicos AgCl. Si atendemos solamente al grado de disociación, el AgCl, como el HCl es un electrolito fuerte.

Anteriormente se ha definido el electrolito fuerte en términos prácticos, como una sustancia que, disuelta en agua, hace a la disolución conductora de electricidad. Como el AgCl es muy poco soluble en agua, aproximadamente 1×10^{-5} mol/L, la disolución de AgCl es muy poco conductora de electricidad.

Actualmente, la mayor parte de los químicos afirmarían que el AgCl es un electrolito fuerte (porque está completamente disociado), pero algunos dirían que es un electrolito débil (porque la disolución no es buena conductora de la electricidad).

Este es un caso en que no hay acuerdo, pero ¿tiene importancia el denominar al AgCl, electrolito fuerte o electrolito débil? En absoluto. Todos los químicos están de acuerdo en: (1) el AgCl está 100 por ciento disociado en agua, (2) solo se puede disolver una pequeña cantidad y (3) una disolución acuosa de AgCl no es buen conductor de la electricidad.

5.3 Reacciones ácido-base

Las ideas sobre los ácidos y las bases, también llamadas álcalis, empezaron en la antigüedad. La palabra *ácido* viene de la palabra latina *acidus*. *Alcali* (base) viene de la palabra árabe *al-qali*, y se refiere a las cenizas de ciertas plantas de las que podían extraerse sustancias alcalinas. El concepto ácido-base es uno de los temas principales en la historia de la química. La visión que se describe en esta sección está basada en la propuesta por Svante Arrhenius en 1884, pero también se introduce la teoría más moderna propuesta en 1923 por Thomas Lowry y Johannes Brønsted.

Ácidos

Desde un punto de vista práctico, podemos identificar los ácidos por su sabor, su capacidad de reaccionar con muchos metales y carbonatos y su efecto sobre los colores de las sustancias llamadas *indicadores ácido-base.* El rojo de metilo es un indicador ácido-base que es rojo en entornos ácidos y amarillo en medio básico (Figura 5.9). Desde el punto de vista de un químico, sin embargo, se define un **ácido** como una sustancia capaz de ceder iones hidrógeno (H^+) en disolución acuosa. Esta es la definición original de Svante Arrhenius en 1884.

Los diferentes ácidos tienen diferente capacidad para producir iones H^+ en disolución acuosa. Los **ácidos fuertes** tienen una gran tendencia para producir iones H^+ en disolución acuosa. Los ácidos fuertes son compuestos moleculares que están casi por completo ionizados en $H^+(aq)$ y el anión correspondiente, en disolución acuosa, como por ejemplo HCl y HNO_3. Cuando el HCl se disuelve en agua, se ioniza completamente en $H^+(aq)$ y $Cl^-(aq)$.

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (5.7)$$

RECUERDE

que el ion $H^+(aq)$ realmente representa un protón hidratado, es decir, un protón unido a una molécula de H_2O, como H_3O^+, o a varias moléculas de H_2O, como el $H_9O_4^+$.

◀ FIGURA 5.9
Un ácido, una base y un indicador ácido-base
La naturaleza ácida del zumo de limón se pone de manifiesto por el color rojo del indicador ácido-base *rojo de metilo*. La naturaleza básica del jabón se pone de manifiesto por el cambio de color del indicador de rojo a amarillo.

Cuando el HNO_3 se disuelve en agua, se ioniza completamente en $H^+(aq)$ y $NO_3^-(aq)$. Hay realmente tan pocos ácidos fuertes de uso habitual, que su lista es muy corta. Esta lista se encuentra en la Tabla 5.2. Es necesario memorizar esta lista.

Se llaman **ácidos débiles** a los que tienen poca tendencia a producir H^+. Los ácidos débiles no están completamente ionizados en disolución acuosa. La gran mayoría de los ácidos son ácidos débiles como el acético. La ionización de un ácido débil se describe mejor como una reacción reversible que no llega nunca a la conversión total. Como se ha dicho al final de la Sección 5.1, la reacción de ionización del ácido acético, CH_3COOH, es:

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad \textbf{(5.8)}$$

La Ecuación (5.8) tiene la siguiente interpretación: en una disolución acuosa, solamente algunas moléculas de CH_3COOH se convierten en iones H^+ y CH_3COO^-. Se puede calcular la fracción de moléculas ionizadas pero no es un cálculo sencillo. Este cálculo se pospone al Capítulo 16.

Las ecuaciones (5.7) y (5.8) se basan en la teoría de Arrhenius de ácidos y bases, y pudiera pensarse que los ácidos al disolverse en agua simplemente se escinden en iones H^+ y los aniones correspondientes. Sin embargo, hay mucha evidencia experimental que prueba que no es así. En 1923, Johannes Brønsted en Dinamarca y Thomas Lowry en Gran Bretaña, propusieron independientemente que el proceso clave responsable de las propiedades de los ácidos (y bases) era la transferencia de un ion H^+ (un protón) de una sustancia a otra. Por ejemplo, cuando se disuelven los ácidos en agua, los iones H^+ se transfieren de las moléculas de ácido a las moléculas de agua, como se muestra a continuación para el HCl y el CH_3COOH.

$$HCl(aq) + H_2O1l_2 \longrightarrow H_3O{+}(aq) + Cl{-}(aq) \qquad \textbf{(5.9)}$$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O1l_2 \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \qquad \textbf{(5.10)}$$

En las Ecuaciones (5.9) y (5.10), las moléculas de ácido actúan como donantes de protones y las moléculas de agua como aceptoras de protones. Según la teoría de Brønsted-Lowry un ácido es un **donante de protones**.

Es una cuestión de preferencias incluir el agua como reactivo en la ecuación que describe la disolución de un ácido en agua. Algunos químicos prefieren no escribir el agua como reactivo, y se obtienen ecuaciones como las Ecuaciones (5.7) y (5.8). Si esa es su opinión, tenga en cuenta que los iones H^+ no son protones libres en disolución sino que está firmemente unido a una molécula de agua, y existe como H_3O^+. Este ion está incluso más hidratado (*véase* la Figura 5.5). Muchos químicos prefieren escribir H_2O como reactivo, como se ha hecho en las Ecuaciones (5.9) y (5.10), para resaltar que las reacciones son realmente de transferencia de protones de las moléculas de ácido a las moléculas de agua.

TABLA 5.2 Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4[a]	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$

[a] El ácido H_2SO_4 se ioniza en dos etapas diferentes. Solamente es un ácido fuerte en su primera etapa de disociación (veáse la Sección 16.6).

RECUERDE

que un átomo de hidrógeno consta de un protón y un electrón. Por consiguiente, el ion hidrógeno, H^+, es simplemente un protón.

Bases

Desde un punto de vista práctico, podemos identificar las bases por su sabor amargo, su tacto resbaladizo, y su efecto sobre los colores de los indicadores ácido-base (Figura 5.9). Según la definición de Arrhenius, una **base** es una sustancia capaz de producir iones hidroxilo (OH^-) en disolución acuosa. Piense en un hidróxido iónico soluble como NaOH. En estado sólido este compuesto está formado por iones Na^+ y OH^-. Cuando el sólido se disuelve en agua, los iones se disocian completamente.

$$NaOH(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

La ecuación anterior indica que el NaOH(aq) está mejor representado por $Na^+(aq)$ más $OH^-(aq)$.

Una base que se disocia completamente (o casi completamente) en disolución acuosa es una **base fuerte**. Al igual que sucede con los ácidos fuertes, el número de bases fuertes de uso habitual es muy reducido (*véase* la Tabla 5.2). Fundamentalmente se trata de los hidróxidos de los metales del grupo 1 y algunos de los del grupo 2. Memorice la lista.

Algunas sustancias producen iones OH^- porque reaccionan con el agua cuando se disuelven en ella. Estas sustancias, como el amoníaco por ejemplo, son también bases.

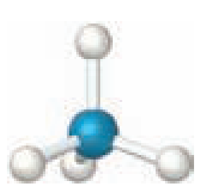
$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad \textbf{(5.11)}$$

El NH_3 es un electrolito débil y no reacciona completamente con el agua. Una base que no está completamente ionizada en disolución acuosa es una **base débil**. La mayor parte de las sustancias básicas son bases débiles.

Podemos examinar la ecuación (5.11) en función de la teoría de Brønsted-Lowry, como transferencia de protones de una molécula a otra. Según esta teoría, una base es un **aceptor de protones**. En la Ecuación (5.11), el NH_3 se comporta como un aceptor de protones (una base de Brønsted-Lowry) y el H_2O agua se comporta como un dador de protones (un ácido de Brønsted-Lowry).

RECUERDE

que el $NH_4^+(aq)$ se forma por transferencia de un protón del H_2O a una molécula de NH_3 y que el NH_4^+ formado interacciona con el agua de modo muy similar al ion hidronio. A continuación se muestra un modelo de bolas y barras del ion amonio.



Ion amonio

Disoluciones ácidas y básicas

Se ha visto que un ácido disuelto en agua produce iones H^+ y una base produce iones OH^-. Sin embargo, experimentalmente se observan pequeñas cantidades de iones H^+ y iones OH^- incluso en agua pura. En agua pura, tiene lugar la siguiente reacción, aunque en cantidad muy limitada, por lo que es más aconsejable el uso de la doble flecha ($\rightleftharpoons$) mejor que la flecha simple ($\longrightarrow$).

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Medidas cuidadosas demuestran que $[H^+]_{agua} = [OH^-]_{agua} = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M, a 25 °C. (Los subíndices de los corchetes intentan resaltar que estos valores son válidos para el agua pura solamente). Como un ácido produce iones H^+ en disolución, esperamos que una disolución *ácida* a 25 °C, contenga $[H^+] > 1{,}0 \times 10^{-7}$ M. Esta disolución se dice que es ácida. Una disolución ácida tiene una concentración de H^+ mayor que la concentración de H^+ del agua pura. como transferencia de protones de una molécula a otra. Según esta teoría, Una base produce iones OH^- y por tanto, una disolución básica tendrá $[OH^-] > 1{,}0 \times 10^{-7}$ M a 25 °C. Esta disolución se dice que es *básica*. Estas ideas se pueden resumir:

> Una disolución *ácida* tiene $[H^+] > [H^+]_{agua}$.
> Una disolución *básica* tiene $[OH^-] > [OH^-]_{agua}$.

Otra forma de expresarlo es decir que una disolución ácida tiene un exceso de iones H^+ (comparado con el agua pura), y una disolución básica tiene un exceso de iones OH^-. Estas de ideas se usarán en la Sección 5.5 y posteriormente en el Capítulo 16.

Neutralización

Quizás, la propiedad más significativa de los ácidos y las bases es su capacidad de cancelarse o neutralizarse los unos a los otros. En una **reacción de neutralización** un ácido y una base reaccionan formándose agua y una disolución acuosa de un compuesto iónico llamado **sal**. Así, en forma molecular:

$$\begin{array}{ccccccc} HCl(aq) & + & NaOH(aq) & \longrightarrow & NaCl(aq) & + & H_2O(l) \\ (\text{ácido}) & + & (\text{base}) & \longrightarrow & (\text{sal}) & + & (\text{agua}) \end{array}$$

Pasando a la forma iónica:

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{(\text{ácido})} + \underbrace{Na^+(aq) + OH^-(aq)}_{(\text{base})} \longrightarrow \underbrace{Na^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{sal}} + \underbrace{H_2O(l)}_{\text{agua}}$$

Al eliminar los iones espectadores la ecuación iónica neta muestra la naturaleza esencial de una reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte: los iones H^+ del ácido y los iones OH^- de la base se combinan formándose agua.

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

En una reacción de neutralización en la que interviene la base débil $NH_3(aq)$, podemos pensar en que los iones H^+ de un ácido se combinan directamente con las moléculas de NH_3 formándose $NH_4{}^+$. La neutralización puede representarse mediante una ecuación iónica como:

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{(\text{ácido})} + \underbrace{NH_3(aq)}_{(\text{base})} \longrightarrow \underbrace{NH_4{}^+(aq) + Cl^-(aq)}_{(\text{sal})}$$

o mediante una ecuación iónica neta,

$$H^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4{}^+(aq)$$

◀ La fórmula del $NH_3(aq)$ se escribe a veces como NH_4OH (hidróxido de amonio) y su ionización se representa como

$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Sin embargo no hay evidencia convincente de la existencia del NH_4OH, en el sentido de una sustancia formada por iones NH_4^+ y iones OH^-. Utilizaremos solamente la fórmula $NH_3(aq)$.

En todas las reacciones de neutralización anteriores interviene un ácido fuerte o una base fuerte, y todas las reacciones se producen completamente, es decir, hasta que se agota el reactivo limitante. Por eso se utiliza una sola flecha ($\longrightarrow$) mejor que la doble flecha ($\rightleftharpoons$) en estas reacciones.

Reconocimiento de los ácidos y las bases

Los ácidos contienen átomos de hidrógeno que pueden ionizarse. Generalmente identificamos estos átomos de hidrógeno *ionizables* por la forma en que se escribe la fórmula del ácido. Los átomos de H ionizables se separan de los otros átomos de hidrógeno en la fórmula o bien escribiéndolos en primer lugar en la forma molecular o bien indicando donde se encuentran en la molécula. Por tanto hay dos maneras de indicar que en la molécula de ácido acético un átomo H es ionizable y los otros tres átomos H no lo son.

$$\underbrace{HC_2H_3O_2 \text{ o } CH_3COOH}_{\text{ácido acético}}$$

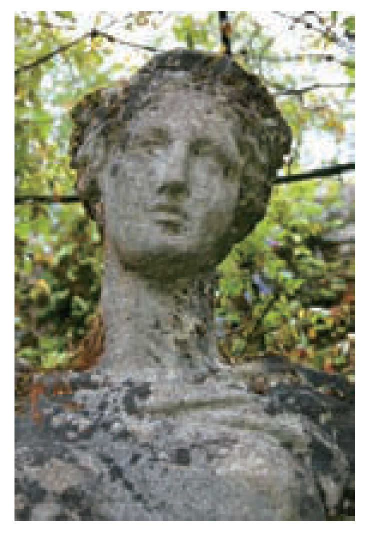
Al contrario que el ácido acético, el metano tiene cuatro átomos H que no son ionizables. CH_4 no es ni un ácido ni una base.

Esperamos que una sustancia sea una base si en su fórmula aparece una combinación de iones OH^- con cationes (por ejemplo NaOH). Para identificar una base débil, se necesita generalmente una ecuación química como la Ecuación (5.11) para la reacción de ionización. La principal base débil con la que trabajaremos de momento es el NH_3. Observe que el etanol, C_2H_5OH, no es una base. El grupo OH no está presente como OH^- ni en el etanol puro ni en sus disoluciones acuosas.

Otras reacciones ácido-base

El $Mg(OH)_2$ es una base porque contiene OH^-, pero este compuesto es prácticamente insoluble en agua. Sus partículas sólidas finamente divididas forman una suspensión en agua que es la conocida leche de magnesia utilizada como antiácido. En esta suspensión el $Mg(OH)_2(s)$ se disuelve un poco, apareciendo algunos OH^- en la disolución. Si se añade un ácido, los H^+ del ácido se combinan con estos OH^-, formándose agua y tiene lugar la neutralización. Entonces se disuelve más $Mg(OH)_2(s)$ produciéndose más OH^- en la disolución, que es neutralizado por más H^+, y así sucesivamente. De esta manera, gracias a la reacción de neutralización se disuelve el compuesto insoluble $Mg(OH)_2(s)$. La ecuación iónica neta para la reacción de $Mg(OH)_2(s)$ con un ácido fuerte es:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(5.12)}$$



▲ FIGURA 5.10
Daños causados por la lluvia ácida
La lluvia ácida ha erosionado esta estatua de mármol. El mármol es un material que tiene $CaCO_3$ como principal componente. Los ácidos reaccionan con el mármol disolviéndolo por medio de la reacción descrita por la Ecuación (5.14).

El $Mg(OH)_2(s)$ también reacciona con un ácido débil como el ácido acético. En la ecuación iónica neta escribimos el ácido acético en su forma molecular. Pero recuerde que siempre hay algunos iones H^+ y CH_3COO^- presentes en la disolución de ácido acético. Los iones H^+ reaccionan con los iones OH^-, como en la reacción (5.12), ionizándose a continuación más CH_3COOH, lo que ocasiona más neutralización y así sucesivamente. Si hay suficiente ácido acético presente, el $Mg(OH)_2$ se disolverá completamente.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,C_2H_3O_2^-(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(5.13)}$$

El carbonato de calcio, presente en las rocas calizas y en el mármol, es otro de los sólidos insolubles en agua y soluble en ácidos fuertes y débiles. En este caso, el sólido produce una pequeña concentración de iones CO_3^{2-} que se combinan con los H^+, formándose el ácido débil H_2CO_3. Esto hace que se disuelva más sólido y así sucesivamente. El ácido carbónico, H_2CO_3, es una sustancia muy inestable que se descompone en H_2O y $CO_2(g)$. La ecuación iónica neta para la reacción de $CaCO_3(s)$ con un ácido es:

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad \textbf{(5.14)}$$

De esta forma, se desprende un gas cuando el $CaCO_3(s)$ reacciona con un ácido y se disuelve. La reacción representada por la Ecuación (5.14) es responsable de la erosión de las estatuas de mármol por la lluvia ácida, como la de la Figura 5.10. La Ecuación (5.14) demuestra que el $CaCO_3(s)$ puede neutralizar los ácidos. El carbonato de calcio, al igual que el hidróxido de magnesio, se utiliza como antiácido.

La definición de Arrhenius reconoce solamente al OH^- como base, pero cuando reconsideremos con más detalle los ácidos y las bases, en el Capítulo 16, veremos que las teorías modernas identifican al CO_3^{2-} y a otros muchos aniones, incluido el OH^- como bases. La Tabla 5.3 relaciona algunos aniones comunes y un catión que producen gases en reacciones ácido-base.

TABLA 5.3 Reacciones frecuentes en las que se forman gases

Ion	Reacción
HSO_3^-	$HSO_3^- + H^+ \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$
HCO_3^-	$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$
S^{2-}	$S^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2S(g)$
NH_4^+	$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$

EJEMPLO 5.3 Escritura de ecuaciones para las reacciones ácido-base

Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción de **(a)** hidróxido de estroncio en disolución acuosa con ácido nítrico; **(b)** hidróxido de aluminio sólido con ácido clorhídrico.

Planteamiento

Estas reacciones son de neutralización, lo que significa que la forma general es ácido + base → sal + agua. Podemos empezar con la ecuación de fórmulas completas, después escribiremos la ecuación iónica y finalmente, eliminaremos los iones espectadores y escribiremos la ecuación iónica neta.

Resolución

(a) $2\,HNO_3(aq) + Sr(OH)_2(aq) \longrightarrow Sr(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$

Forma iónica:

$$2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + Sr^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Sr^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Ecuación iónica neta: elimine los iones espectadores (Sr^{2+} y NO_3^-).

$$2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

o, más sencillamente,

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

(b) $Al(OH)_3(s) + 3\,HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$

Forma iónica:

$$Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Ecuación iónica neta: elimine el ion espectador (Cl^-).

$$Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Conclusión

En el caso **(a)** la ecuación iónica neta es $H^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$, como es siempre el caso cuando en la reacción de neutralización participa un ácido fuerte soluble o una base fuerte soluble. En el caso **(b)**, la base no era soluble y en la ecuación iónica neta figura el sólido.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción del amoníaco en disolución acuosa con el ácido propiónico, CH_3CH_2COOH. Suponiendo que la reacción se realiza totalmente, ¿cuál es la fórmula y el nombre de la sal resultante de esta neutralización?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El carbonato de calcio es uno de los principales constituyentes de los depósitos que el agua dura deja en las teteras y en las cafeteras automáticas. Para eliminar estos depósitos se suele utilizar vinagre, que es esencialmente una disolución acuosa diluida de ácido acético. Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción que tiene lugar. Suponga que la reacción de neutralización es completa.

5.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se dan cuatro sólidos, K_2CO_3, CaO, $ZnSO_4$ y $BaCO_3$, y tres disolventes, $H_2O(l)$, HCl(aq) y $H_2SO_4(aq)$. Se pide preparar cuatro disoluciones, cada una con un catión diferente, es decir, una con $K^+(aq)$, una con $Ca^{2+}(aq)$, y así sucesivamente. Utilizando agua como *primera* opción, ¿qué disolvente deberá usarse para preparar cada disolución? Justifíquelo.

5.4 Principios generales de la oxidación-reducción

Las aplicaciones prácticas de la oxidación-reducción comenzaron hace miles de años, cuando la cultura humana comenzó a fabricar herramientas metálicas. Los metales utilizados se obtenían calentando minerales de cobre o hierro, como la cuprita (Cu_2O) o la hematites (Fe_2O_3), en presencia de carbón. Desde entonces, el hierro ha sido el metal más

◀ La mena es la parte de un mineral de donde se extrae un metal. Muchas de ellas son óxidos, y los metales se obtienen a partir de sus óxidos, eliminando el oxígeno.

utilizado y se produce básicamente de la misma manera: calentando Fe_2O_3 en presencia de carbón en un alto horno. La reacción química simplificada del proceso es:

▶ En el alto horno, el carbono del coque se convierte en CO, que posteriormente reacciona con el Fe_2O_3.

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g) \quad \textbf{(5.15)}$$

En esta reacción podemos considerar que el CO(g) toma átomos de oxígeno del Fe_2O_3 produciéndose CO_2(g) y el elemento libre hierro. El término habitualmente utilizado para describir una reacción en la que una sustancia gana átomos de oxígeno es *oxidación*, y el término utilizado para describir una reacción en la que una sustancia pierde átomos de oxígeno es *reducción*. En la reacción (5.15), el CO(g) se oxida y el Fe_2O_3(s) se reduce. Una oxidación y una reducción deben tener lugar simultáneamente siempre y cuando esto sucede se dice que tiene lugar una **reacción de oxidación-reducción** o **reacción redox**. El oxígeno en el Fe_2O_3 se puede eliminar por ignición de una mezcla finamente dividida de Fe_2O_3 y Al. La reacción produce un fuego espectacular (Figura 5.11) y libera una gran cantidad de calor, que funde el hierro. Las mezclas de Fe_2O_3 y Al se utilizan en las construcciones ferroviarias para producir hierro líquido que sirve como soldadura de los raíles.

▶ Como es más corto, el término *redox* se utiliza frecuentemente en vez del de oxidación-reducción.

▲ FIGURA 5.11
Reacción de la termita
Los átomos de hierro del óxido de hierro(III) ceden átomos de O a los átomos de Al formándose Al_2O_3.

$$Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(l)$$

Las definiciones de oxidación y reducción basadas solamente en la transferencia de átomos de oxígeno son demasiado restrictivas. Utilizando definiciones más generales podemos por ejemplo describir muchas reacciones en disolución acuosa como reacciones de oxidación-reducción, incluso cuando el oxígeno no interviene en dichas reacciones.

Cambios en el estado de oxidación

Suponga que reescribimos la Ecuación (5.15) indicando los estados de oxidación (EO) de los elementos en ambos lados de la ecuación por medio de las reglas dadas en la Tabla 3.2.

$$\overset{+3\;\;-2}{Fe_2O_3} + 3\,\overset{+2\;-2}{CO} \longrightarrow 2\,\overset{0}{Fe} + 3\,\overset{+4\;-2}{CO_2}$$

El EO del oxígeno es −2 siempre que aparece en esta ecuación. El del hierro (en rojo) cambia *disminuyendo* de +3 en Fe_2O_3 a 0 en el elemento libre, Fe. El EO del carbono (en azul) también cambia, *aumentando* de +2 en CO a +4 en CO_2. Con respecto a cambios en el estado de oxidación, en un proceso de oxidación el EO de algún elemento aumenta y en un proceso de reducción el EO de algún elemento disminuye.

Aunque los cambios en el estado de oxidación implican a los elementos, la oxidación o reducción afecta a toda la molécula en la que se encuentra ese elemento. Así, en la reacción anterior, se reduce el Fe_2O_3 al completo; no solo los átomos de Fe. Análogamente, se oxida el CO, no solo los átomos de C.

EJEMPLO 5.4 Identificación de las reacciones de oxidación-reducción

Indique si las siguientes reacciones son reacciones de oxidación-reducción.

(a) $MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g)$

(b) $H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

Planteamiento

Indique en cada caso los estados de oxidación de los elementos en ambos lados de la ecuación y observe los cambios.

Resolución

(a) El EO del Mn disminuye de +4 en MnO_2 a +2 en Mn^{2+}. El MnO_2 se reduce a Mn^{2+}. El EO del O se mantiene en −2 durante toda la reacción y el del H, en +1. El EO del Cl aumenta de −1 en Cl^- a 0 en Cl_2. El Cl^- se oxida a Cl_2. La reacción es una reacción de oxidación-reducción.

(b) El EO del H es +1 en ambos lados de la ecuación. El oxígeno permanece en el EO −2 durante toda la reacción. El EO del fósforo es +5 tanto en el $H_2PO_4^-$ como en el HPO_4^{2-}. No hay cambios en los EO *No es* una reacción de oxidación-reducción. (De hecho se trata de una reacción ácido-base.)

Conclusión

Como en muchas reacciones redox intervienen los iones H^+, OH^- o compuestos insolubles, es fácil confundir una reacción redox con una reacción ácido-base o una reacción de precipitación. Es importante recordar los rasgos diferenciadores de cada una de ellas. Las reacciones de precipitación consisten en la combinación de iones en disolución para producir un precipitado insoluble, las reacciones ácido-base consisten en la transferencia de un protón (H^+), y las reacciones redox en la transferencia de electrones y cambios en los estados de oxidación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique si las siguientes reacciones son reacciones de oxidación-reducción.

(a) $(NH_4)_2SO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ NH_4NO_3(aq)$

(b) $2\ Pb(NO_3)_2(s) \longrightarrow 2\ PbO(s) + 4\ NO_2(g) + O_2(g)$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Identifique la especie que se oxida y la especie que se reduce en la siguiente reacción:

$$5\ VO^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H_2O \longrightarrow 5\ VO_2^+(aq) + Mn^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq)$$

Semirreacciones de oxidación y de reducción

La reacción que se muestra en la Figura 5.12 es una reacción de oxidación-reducción. La ecuación química de esta reacción es:

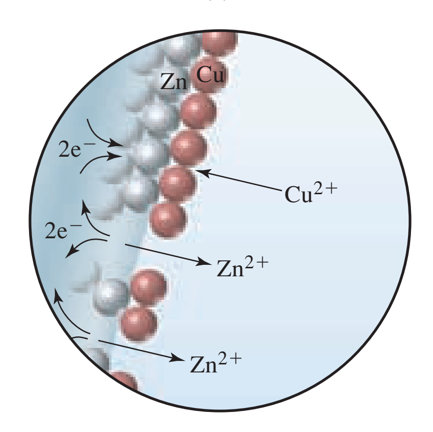
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Se puede demostrar que es una reacción de oxidación-reducción observando los cambios en los estados de oxidación. Pero hay otra manera de establecer que se trata de una reacción de oxidación-reducción que nos resultará especialmente útil. Considere que la reacción es el resultado de dos **semirreacciones** que transcurren simultáneamente, una

(a)

(b)

(c)



▲ FIGURA 5.12
Una reacción de oxidación-reducción
(a) Una barra de cinc se aproxima a una disolución acuosa de sulfato de cobre(II). **(b)** Al sumergir la barra de Zn en $CuSO_4(aq)$ durante varias horas, desaparece el color azul de $Cu^{2+}(aq)$ y se deposita cobre sobre la barra. En la visión microscópica (inferior izquierda) de la reacción, las esferas grises representan los átomos de Zn y las esferas rojas representan los átomos de Cu. En la reacción, los átomos de Zn ceden electrones a la superficie metálica y se incorporan a la disolución en forma de iones Zn^{2+}. Los iones Cu^{2+} de la disolución toman electrones y se depositan sobre la superficie metálica en forma de átomos de cobre sólido. **(c)** La barra de cinc picada (demostrando que el cinc ha participado en la reacción química) y el metal de cobre obtenido.

de reducción y otra de oxidación. La reacción neta es la suma de las dos semirreacciones. Podemos representar las semirreacciones por medio de semiecuaciones y la reacción neta por medio de una ecuación neta.

Oxidación: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$ **(5.16)**

Reducción: $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$ **(5.17)**

Ecuación neta: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ **(5.18)**

En la semirreacción (5.16), el Zn se oxida, su estado de oxidación aumenta de 0 a +2, lo que corresponde a una pérdida de dos electrones por cada átomo de cinc. En la semirreacción (5.17), el Cu^{2+}se reduce, el estado de oxidación del cobre disminuye de +2 a 0, lo que corresponde a una ganancia de dos electrones por cada ion Cu^{2+}. Resumiendo,

- **Oxidación** es un proceso en el que el EO de algún elemento *aumenta* al perder electrones. Estos electrones aparecen en el lado *derecho* de una semiecuación.
- **Reducción** es un proceso en el que el EO de algún elemento *disminuye* al ganar electrones. Estos electrones aparecen en el lado *izquierdo* de una semiecuación.
- Las semirreacciones de oxidación y reducción deben tener lugar siempre simultáneamente y el número total de electrones asociados con la oxidación debe ser *igual* al número total de electrones asociados con la reducción.

Las reacciones redox son similares a las de ácido-base en que ambos tipos de reacciones son las transferencia de partículas pequeñas, partículas elementales. En las ácido-base se transfieren protones y en la redox, electrones. Las reacciones ácido-base son fácilmente identificables porque los átomos de H y los protones (H^+) intervienen directamente en el ajuste de la ecuación química. Las reacciones redox son más difíciles de identificar porque los electrones están «escondidos». Cuando escribimos las semirreacciones para la oxidación y para la reducción, los electrones se muestran explícitamente y se resalta el factor clave de la reacción redox; la transferencia de electrones.

La Figura 5.13 y el Ejemplo 5.5 plantean algunas cuestiones fundamentales acerca de la oxidación-reducción. Por ejemplo,

- ¿Por qué el Fe reacciona con HCl(aq) formándose H_2(g), mientras que el Cu no reacciona?
- ¿Porqué el Fe reacciona formando Fe^{2+} y no Fe^{3+}?

EJEMPLO 5.5 Expresión de la reacción de oxidación-reducción por medio de las semiecuaciones y de la ecuación neta

Escriba ecuaciones para los procesos de oxidación y reducción y la ecuación iónica neta que represente la reacción del hierro con una disolución de ácido clorhídrico para dar H_2(g) y Fe^{2+}(aq). La reacción se muestra en la Figura 5.13.

Planteamiento

Los reactivos son Fe(s) y HCl(aq), y los productos son H_2(g) y $FeCl_2$(aq), un compuesto iónico soluble. En la reacción, el estado de oxidación del Fe cambia de 0 en el Fe, a +2 en el $FeCl_2$, y el estado de oxidación del hidrógeno cambia de +1 en el HCl, a 0 en el H_2. Por tanto, el hierro se oxida y el hidrógeno se reduce.

Resolución

La ecuación química ajustada es la siguiente:

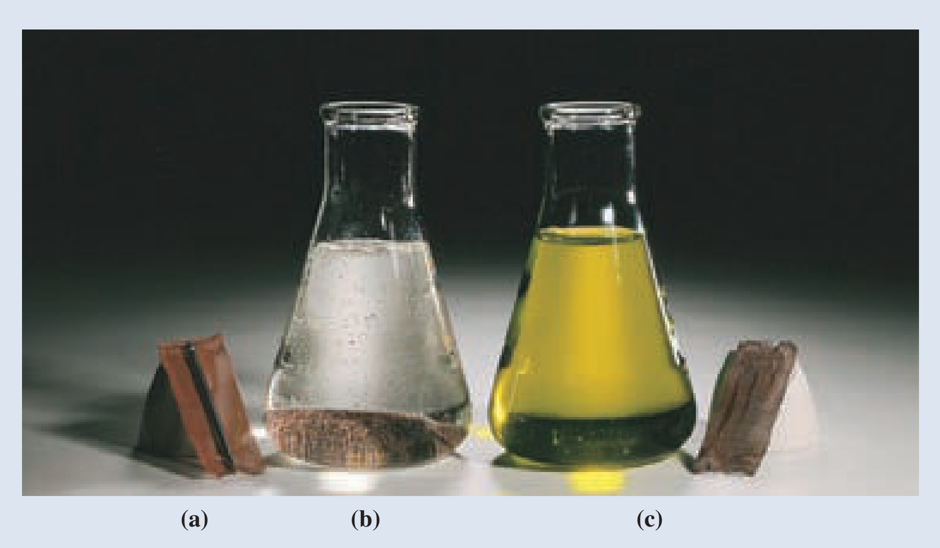
Oxidación: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Reducción: $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$

Ecuación neta: $Fe(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$

Conclusión

Este ejemplo ilustra que el hierro se disuelve en disolución ácida. El hierro es el mayor componente del acero y la reacción de este ejemplo contribuye a la corrosión del acero expuesto al aire y la humedad. Por ejemplo, los iones H^+ de la lluvia ácida hacen que los átomos de Fe del acero se oxiden a iones Fe^{2+}. La oxidación del hierro causa pequeñas picaduras en la superficie del acero, que denominamos corrosión.



(a) (b) (c)

▲ FIGURA 5.13
Desplazamiento de H^+(aq) por hierro metálico. Ilustración del Ejemplo 5.5
(a) Un clavo de hierro se envuelve en un trozo de lámina de cobre. **(b)** El clavo y la lámina se colocan en HCl(aq). Cuando el clavo reacciona se desprende gas hidrógeno. **(c)** El clavo reacciona completamente obteniéndose Fe^{2+}(aq) pero el cobre no reacciona.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Represente la reacción del aluminio con ácido clorhídrico para producir $AlCl_3$(aq) y H_2(g) mediante las semiecuaciones de oxidación y reducción y una ecuación neta.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Represente la reacción del gas cloro con una disolución acuosa de bromuro de sodio para dar bromo líquido y una disolución acuosa de cloruro de sodio, mediante las semiecuaciones de oxidación y reducción y una ecuación neta.

Probablemente ya puede comprender que las respuestas a estas preguntas están relacionadas con las capacidades relativas de los átomos de Fe y Cu para ceder electrones y oxidarse. El Fe cede electrones más fácilmente que el Cu; además el Fe se oxida más fácilmente a Fe^{2+} que a Fe^{3+}. En el Capítulo 21 podremos dar respuestas más precisas después de establecer criterios específicos para describir la pérdida y ganancia de electrones. Por ahora la información de la Tabla 5.4 será de gran ayuda. La tabla da una lista de metales comunes que reaccionan con los ácidos formándose H_2(g) e indica las pocas excepciones que no reaccionan. Como se observa en la tabla, la mayor parte de los metales de los grupos 1 y 2 reaccionan tan fuertemente que lo hacen incluso con agua fría, obteniéndose H_2(g) y una disolución del hidróxido metálico.

TABLA 5.4 Comportamiento de algunos metales comunes con los ácidos no oxidantes[a]

Reaccionan para producir H_2(g)	No reaccionan
Metales alcalinos del grupo 1[b] Metales alcalinotérreos del grupo 2[b] Al, Zn, Fe, Sn, Pb	Cu, Ag, Au, Hg

[a] Un ácido no oxidante (por ejemplo, HCl, HBr, HI) es un ácido para el que la única semirreacción de reducción posible es la reducción de H^+ a H_2. Otras posibilidades para las reacciones metal-ácido se ven en el Capítulo 20.
[b] Con la excepción del Be y el Mg, todos los metales de los grupos 1 y 2 también reaccionan con agua fría obteniéndose H_2(g). (El otro producto es el hidróxido metálico).

5.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dejando aparte que las ecuaciones siguientes no están ajustadas, ¿es posible que estas reacciones puedan ocurrir? Justifique su respuesta.

(a) $MnO_4^-(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + Cr^{3+}(aq) + H_2O(l)$

(b) $Cl_2(g) + OH^-(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + H_2O(l)$

5.5 Ajuste de las reacciones de oxidación-reducción

► ¿Cómo se dice? *semireacción* o *semiecuación*. *Reacción* se refiere a un proceso real. Una *ecuación* es la notación que indica las fórmulas de reactivos y productos y sus relaciones molares. Muchos químicos dicen que ajustamos semirreacciones, pero es más apropiado decir semiecuaciones.

En una reacción química, los átomos ni se crean ni desaparecen; solo se reordenan. Esta idea se usó en el capítulo 4 para ajustar las reacciones por tanteo. Para ajustar las ecuaciones redox hay que tener en cuenta otras consideraciones. Los electrones se transfieren de una sustancia a otra y debemos seguir su pista y la de la carga que transportan. Por tanto, para ajustar la ecuación química de una reacción redox, pondremos atención en tres factores: (1) el número de átomos de cada tipo, (2) el número de electrones transferidos y (3) las cargas totales de reactivos y productos. Debemos resaltar que si se completa el ajuste de átomos y electrones, queda hecho el ajuste de las cargas.

Como es complicado manejar los tres factores simultáneamente, solo una pequeña proporción de ecuaciones redox pueden ajustarse por simple tanteo. Para dejar claro este punto, consideremos las siguientes reacciones, aparentemente ajustadas. Las ecuaciones están ajustadas con respecto al número de átomos de cada tipo y a las cargas totales de reactivos y productos, pero no con respecto a los electrones transferidos.

► Por brevedad, no se incluye en estas ecuaciones la forma física de reactivos y productos. Para todos los iones, y para el H_2O_2, la forma física es (aq), y naturalmente las formas físicas del oxígeno y del agua son: O_2 (g) y H_2O(l).

$$2\,MnO_4^- + H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 3\,O_2 + 4\,H_2O \quad \textbf{(5.19)}$$

$$2\,MnO_4^- + 3\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 4\,O_2 + 6\,H_2O \quad \textbf{(5.20)}$$

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O \quad \textbf{(5.21)}$$

$$2\,MnO_4^- + 7\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 6\,O_2 + 10\,H_2O \quad \textbf{(5.22)}$$

Estas son unas pocas ecuaciones químicas ajustadas que se pueden escribir para esta reacción. Sin embargo, solo una, la Ecuación (5.21) está bien ajustada porque es la única que ajusta el número de electrones transferidos.

Para ajustar la ecuación química de una reacción redox, hay que usar un procedimiento sistemático que considere cada uno de los factores relevantes y en su orden. Aunque hay varios métodos posibles, resaltaremos uno en que primero se ajustan las semiecuaciones para combinarlas después en la ecuación química neta. Este método se describe a continuación y en el Ejercicio 98 se describe otro método alternativo.

El método de la semiecuación o método del ión-electrón

A continuación e indican las etapas básicas para ajustar una ecuación redox por este método.

- Se escriben y ajustan separadamente las semiecuaciones de oxidación y de reducción.
- Se ajustan los coeficientes en las dos semiecuaciones de manera que aparezca el mismo número de electrones en ambas.
- Se suman las dos semiecuaciones, cancelándose los electrones y obteniéndose la ecuación neta ajustada.

TABLA 5.5 Ajuste de semiecuaciones redox en medio ácido por el método del ion-electrón

- Escribir las ecuaciones para las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- En cada semiecuación:
  (1) Ajustar los átomos de todos los elementos menos el H y el O.
  (2) Ajustar el oxígeno añadiendo H_2O.
  (3) Ajustar el hidrógeno añadiendo H^+.
  (4) Ajustar las cargas añadiendo electrones.
- Si es necesario, igualar el número de electrones en las semiecuaciones de oxidación y de reducción, multiplicando una o ambas semiecuaciones por el número entero apropiado.
- Sumar las semiecuaciones y cancelar las especies comunes a ambos lados de la ecuación neta.
- Comprobar que el número de átomos y de cargas están ajustados.

El primer paso en este método incluye, en realidad, varios pasos. La Tabla 5.5 describe el método paso a paso. El método es especialmente adecuado para reacciones en medio ácido porque hay un exceso de iones H^+ y estos iones se utilizan para ajustar las semiecuaciones.

EJEMPLO 5.6 Ajuste de la ecuación de una reacción redox en medio ácido

La reacción descrita por la expresión (5.23) se utiliza para determinar la concentración de ion sulfito presente en las aguas residuales de una planta productora de papel. Obtenga la ecuación ajustada para esta reacción utilizando el método del ion-electrón en medio ácido.

$$SO_3^{2-}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + Mn^{2+}(aq) \qquad \textbf{(5.23)}$$

Planteamiento

La reacción transcurre en una disolución acuosa ácida. Para ajustarla se puede aplicar el método de la Tabla 5.5.

Resolución

El EO del azufre aumenta de +4 en SO_3^{2-} a +6 en SO_4^{2-}. El EO del Mn disminuye de +7 en el MnO_4^- a +2 en el Mn^{2+}. Por tanto, el SO_3^{2-} se oxida y el MnO_4^- se reduce.

Etapa 1. *Escriba las semiecuaciones sin ajustar, basándose en las especies que experimentan la oxidación y reducción*. Las semiecuaciones sin ajustar son:

$$SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$

Etapa 2. *Ajuste el número de átomos de cada semiecuación en este orden.*

- átomos que no sean de H ni de O
- átomos de O, sumando H_2O con el coeficiente adecuado
- átomos de H, sumando H^+ con el coeficiente adecuado

Los otros átomos (S y Mn) están ya ajustados en las semiecuaciones. Para ajustar los átomos de O, sumamos una molécula de H_2O en el lado izquierdo de la primera semiecuación y cuatro en el lado derecho de la segunda.

$$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

Para ajustar los átomos de H, sumamos dos iones H^+ en el lado derecho de la primera semiecuación y ocho en el lado izquierdo de la segunda.

$$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

(continúa)

Etapa 3. *Ajuste las cargas en cada semiecuación*. Sume el número de electrones necesario para tener la misma carga eléctrica en ambos lados de cada semiecuación. Observará que la semiecuación en la que los electrones aparecen en el lado derecho es la *semiecuación de oxidación*. La otra semiecuación, con los electrones en el lado izquierdo, es la *semiecuación de reducción*.

Oxidación: $$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$$
(carga neta en cada lado, −2)

Reducción: $$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$
(carga neta en cada lado, +2)

Etapa 4. *Obtención de la ecuación redox neta combinando las semiecuaciones*. Multiplique la semiecuación de oxidación por 5 y la de reducción por 2. Con ello se tienen 10 e^- en cada lado de la ecuación neta. Estos términos se cancelan. *Los electrones no deben aparecer en la ecuación neta final*.

Ecuación neta:

$$5\,SO_3^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l) \longrightarrow 5\,SO_4^{2-}(aq) + 10\,H^+(aq) + \cancel{10\,e^-}$$
$$2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) + \cancel{10\,e^-} \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l)$$
$$5\,SO_3^{2-}(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 5\,H_2O(l) + 16\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 10\,H^+(aq)$$

Etapa 5. *Simplificación.* La ecuación neta no debe tener la misma especie a ambos lados. Reste 5 H_2O de cada lado de la ecuación de la etapa 4. Quedan 3 H_2O a la derecha. Reste también 10 H^+ de cada lado, dejando 6 H^+ a la izquierda.

$$5\,SO_3^{2-}(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Etapa 6. *Comprobación.* Verifique la ecuación final neta asegurándose que tanto los átomos como las cargas están ajustados. Por ejemplo, demuestre que en la ecuación ajustada de la etapa 5 la carga neta en cada lado de la ecuación es −6:

$$(5 \times 2-) + (2 \times 1-) + (6 \times 1+) = (5 \times 2-) + (2 \times 2+) = -6.$$

Conclusión

La última comprobación de la etapa 6 nos da confianza en el resultado. Este paso es importante y debe hacerse siempre. Es también importante en este ejemplo que hay solo un átomo por fórmula que se oxida o reduce. (*Véase* el esqueleto de las semiecuaciones en la etapa 1). Muchos estudiantes tienen dificultades para ajustar las semiecuaciones en las que se oxida o reduce más de un átomo por fórmula, como en el caso del $Cr_2O_7^{2-}$ que se reduce a Cr^{3+}. Si utilizásemos $Cr_2O_7^{2-}$ en lugar de MnO_4^- en la Ecuación (5.23), la ecuación química ajustada para la reacción sería:

$$3\,SO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+ \longrightarrow 3\,SO_4^{2-} + 2\,Cr^{3+} + 4\,H_2O$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio ácido.

$$Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio ácido.

$$UO^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow UO_2^{2+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

Ajuste de las ecuaciones redox en medio básico

Para ajustar las ecuaciones redox en disolución básica debemos añadir una o dos etapas al procedimiento utilizado en el Ejemplo 5.6. El problema es que en disolución básica, el OH^- debe aparecer en lugar del H^+ en la ecuación final ajustada. (Recuerde que disoluciones básicas, estan presentes en exceso, los iones OH^-). Como tanto OH^- como H_2O tienen átomos de H y de O, a veces es difícil decidir en qué lado de las semiecuaciones se deben poner cada uno de ellos. Una solución sencilla consiste en tratar la reacción como si fuese en medio ácido y ajustarla como en el Ejemplo 5.6. Después se suman a cada lado de la ecuación redox neta tantos iones OH^- como iones H^+ haya. Cuando el OH^- y el H^+ aparecen en el mismo lado de la ecuación, se combinan para dar moléculas H_2O. Si entonces aparece H_2O en ambos lados de la ecuación, se simplifica. Este método se ilustra en el Ejemplo 5.7. El método se resume en la Tabla 5.6.

EJEMPLO 5.7 Ajuste de la ecuación de una reacción redox en medio básico

Ajuste la ecuación para la reacción en la que el ion permanganato oxida al ion cianuro a ion cianato en medio básico, reduciéndose él a $MnO_2(s)$.

$$MnO_4^-(aq) + CN^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + OCN^-(aq) \qquad \textbf{(5.24)}$$

Planteamiento

La reacción transcurre en una disolución básica. Para ajustarla se puede aplicar el método de la Tabla 5.6 en la página siguiente. Inicialmente tratamos las semirreacciones y la ecuación neta como si tuvieran lugar en medio ácido y después ajustamos la ecuación neta para un medio básico.

Resolución

Etapa 1. *Escriba las semiecuaciones sin ajustar y ajuste los átomos de Mn, C y N.*

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$$
$$CN^-(aq) \longrightarrow OCN^-(aq)$$

Etapa 2. *Ajuste los átomos de O y H en las semiecuaciones. Sume H_2O y/o H^+ según se necesite*. En la semiecuación del MnO_4^- hay 4 átomos de O a la izquierda y 2 a la derecha. Sumando 2 H_2O se ajustan los oxígenos de la derecha, pero ahora hay 4 átomos de H a la derecha, por lo que debemos sumar 4 H^+ a la izquierda. En la semiecuación del CN^- hay 1 átomo de O a la derecha y ninguno a la izquierda, por lo que hay que añadir H_2O a la izquierda y 2 H^+ a la derecha.

$$MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$$
$$CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow OCN^-(aq) + 2\,H^+(aq)$$

Etapa 3. *Ajuste la carga de las semiecuaciones sumando el número adecuado de electrones.*

Reducción: $MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$

Oxidación: $CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow OCN^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Etapa 4. *Combine las semiecuaciones para obtener una ecuación redox neta.* Multiplique la semiecuación de reducción por 2 y la semiecuación de oxidación por 3, para obtener el común múltiplo de 6 e^- en cada semiecuación. Haga las simplificaciones de H_2O y $H^+(aq)$ que sean necesarias.

$$2\,MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + \cancel{6\,e^-} \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 4\,H_2O(l)$$
$$3\,CN^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,OCN^-(aq) + 6\,H^+(aq) + \cancel{6\,e^-}$$

Ecuación neta: $2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow$
$2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l)$

Etapa 5. *Cambie de medio ácido a medio básico sumando 2 OH^- en ambos lados de la ecuación neta; combine 2 H^+ y 2 OH^- para dar 2 H_2O y simplifique*.

$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\,OH^-(aq)$$
$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\,OH^-(aq)$$

Reste una molécula de H_2O de cada lado y obtenga la ecuación redox neta ajustada para la reacción (5.24).

$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

Etapa 6. *Verificación*. Compruebe que la ecuación final neta tiene ajustados tanto el número de átomos como la carga eléctrica. Por ejemplo, muestre que la carga neta en ambos lados de la ecuación ajustada en la Etapa 5 es −5.

Conclusión

Podemos usar las reglas de asignación de estados de oxidación (Tabla 3.2) y deducir que el Mn se reduce de +7 en el MnO_4^- a +4 en el MnO_2. Por consiguiente, la otra sustancia, el CN^- se oxida. (Las reglas no permiten asignar el estado de oxidación del C y el N en el CN^- o CNO^-). Incluso así, se puede ajustar la ecuación de esta reacción. Esta es una de las ventajas del método presentado en las Tablas 5.5 y 5.6. En el capítulo 10 se discutirá otro método para asignar los estados de oxidación y poder determinar los estados de oxidación del C y del N en especies como el CN^- o el CNO^-.

(continúa)

EJEMPLO PRÁCTICO A: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio básico.

$$S(s) + OCl^-(aq) \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + Cl^-(aq)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio básico.

$$MnO_4^-(aq) + SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + SO_4^{2-}(aq)$$

► Como método alternativo para ajustar ecuaciones en medio básico, se pueden añadir dos OH^- por cada O que se necesite en el lado deficiente en oxígenos, y añadir *una* H_2O en el otro lado (el efecto neto es la adición de 1 oxígeno en el lado deficiente en O) Después añadir *una* H_2O por cada H que se necesite en el lado deficiente en hidrógenos, y añadir *un* OH^- en el otro lado (el efecto neto es la adición de un hidrógeno en el lado deficiente en H).

TABLA 5.6 Resumen del ajuste de las ecuaciones redox en medio básico por el método ion-electrón

- Ajuste la ecuación como si la reacción tuviese lugar en medio ácido, utilizando el método para disoluciones acuosas en medio ácido. (Tabla 5.5).
- Sume en ambos lados de la ecuación neta obtenida tantos OH^- como iones H^+ aparezcan en ella.
- Combine los iones H^+ y OH^- en el lado de la ecuación en que aparezcan simultáneamente para dar moléculas de H_2O. Si al hacer esto aparecen moléculas de H_2O en ambos lados de la ecuación, cancele el mismo número a ambos lados y deje el resto de H_2O en uno de los lados.
- Compruebe el ajuste del número de átomos y de las cargas.

Reacciones de desproporción o dismutación

En algunas reacciones de oxidación-reducción, llamadas **reacciones de desproporción o dismutación**, una misma sustancia se oxida *y* se reduce a la vez. Un ejemplo es la descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en H_2O y $O_2(g)$.

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \textbf{(5.25)}$$

En la reacción (5.25) el estado de oxidación del oxígeno cambia de −1 en H_2O_2 a −2 en el H_2O (una reducción) y a 0 en el $O_2(g)$ (una oxidación). El H_2O_2 se oxida y se reduce a la vez. La reacción (5.25) produce $O_2(g)$, que burbujea en la disolución (*véase* la Figura 5.14).

Otro ejemplo es la dismutación de las disoluciones de $S_2O_3^{2-}$ en medio ácido.

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l) \qquad \textbf{(5.26)}$$

Los estados de oxidación del S son +2 en $S_2O_3^{2-}$, 0 en S(s) y +4 en $SO_2(g)$. Por tanto, el $S_2O_3^{2-}$ se oxida y se reduce simultáneamente. Las disoluciones de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) se utilizan frecuentemente en el laboratorio en reacciones redox y las disoluciones concentradas pueden generar con el tiempo, la aparición de un depósito amarillo claro de azufre.

En una reacción de dismutación, la misma sustancia aparece en el lado izquierdo de cada semiecuación. A continuación se muestran las dos semiecuaciones y la ecuación neta final ajustadas para la reacción (5.26).

$$\begin{array}{ll}
\textit{Oxidación:} & S_2O_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H^+(aq) + \cancel{4e^-} \\
\textit{Reducción:} & S_2O_3^{2-}(aq) + 6\,H^+(aq) + \cancel{4e^-} \longrightarrow 2\,S(s) + 3\,H_2O(l) \\
\hline
 & 2\,S_2O_3^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,S(s) + 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l) \\
\textit{Ecuación neta:} & S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)
\end{array}$$

▲ FIGURA 5.14
Acción antiséptica de una disolución de peróxido de hidrógeno
Las disoluciones acuosas diluidas de peróxido de hidrógeno (generalmente al 3 por ciento en masa) se usaban para desinfectar heridas y cortes. Una disolución de peróxido de hidrógeno burbujea cuando se extiende sobre una herida por la producción de oxígeno gaseoso.

5.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible que dos reactivos diferentes de una reacción redox den lugar a un solo producto? Justifique su respuesta.

5.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se podrá ajustar una reacción que transcurre en un medio no acuoso?

Un ejemplo de este tipo es la reacción de oxidación del $NH_3(g)$ a $NO(g)$, la primera etapa de la obtención comercial de ácido nítrico.

$$NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow NO(g) + H_2O(g)$$

Algunas personas prefieren un método denominado *método del cambio del estado de oxidación**, para las reacciones de este tipo, pero el método de las semiecuaciones también funciona. Lo que hace falta es tratar la reacción como si tuviese lugar en medio ácido, los H^+ aparecen como productos y reactivos y deben cancelarse en la ecuación neta, como se muestra a continuación:

Oxidación: $4\{NH_3 + H_2O \longrightarrow NO + 5\,H^+ + 5\,e^-\}$

Reducción: $5\{O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O\}$

Ecuación neta: $4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$

*** Método del cambio del estado de oxidación**

En este método se identifican los cambios en el estado de oxidación. El del nitrógeno aumenta desde −3 en NH_3 a +2 en NO, que corresponde a una «pérdida» de 5 electrones por átomo de N. El del oxígeno disminuye desde 0 en O_2 a −2 en el NO y en el H_2O, que corresponde a una «ganancia» de 2 electrones por átomo de O. La proporción de átomos de N a átomos de O debe ser 2 N (pérdida de 10 e^-) a 5 O (ganancia de 10 e^-).

$$2\,NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2\,NO + 3\,H_2O \quad \textit{o} \quad 4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

5.6 Agentes oxidantes y reductores

Los químicos utilizan frecuentemente los términos *agente oxidante* y *agente reductor* para referirse a algunos de los reactivos de las reacciones redox en frases como «el gas flúor es un poderoso agente oxidante» o «el metal calcio es un buen agente reductor». Examinemos brevemente el significado de estos términos.

En una reacción redox se llama **agente oxidante** u **oxidante** a la sustancia que hace posible que otra sustancia se oxide. Al hacerlo, el agente oxidante a su vez se reduce. Análogamente, se llama **agente reductor** o **reductor** a la sustancia que hace posible que otra sustancia se reduzca. A su vez el agente reductor se oxida en la reacción. Dicho de otra manera,

Un agente oxidante (oxidante):

- produce la oxidación de otras sustancias;
- contiene un elemento cuyo estado de oxidación *disminuye* en la reacción redox;
- *gana* electrones (los electrones están en el lado izquierdo de su semiecuación);
- se reduce.

Un agente reductor (reductor):

- produce la reducción de otras sustancias;
- contiene un elemento cuyo estado de oxidación *aumenta* en la reacción redox;
- *pierde* electrones (los electrones están en el lado derecho de su semiecuación);
- se oxida.

En general, una sustancia con un elemento en uno de sus estados de oxidación más altos posibles es un agente oxidante. Si el elemento está en uno de sus estados de oxidación más bajos posibles, la sustancia es un agente reductor.

Especies	Estado de oxidación
NO_3^-	+5
N_2O_4	+4
NO_2^-	+3
NO	+2
N_2O	+1
N_2	0
NH_2OH	−1
N_2H_4	−2
NH_3	−3

Esta especie no puede oxidarse más.

Esta especie no puede reducirse más.

▶ FIGURA 5.15
Identificación de los agentes oxidantes y reductores. Estados de oxidación del nitrógeno
El nitrógeno en el NO_3^- y en el N_2O_4 está en sus estados de oxidación más altos posibles. Estas especies son agentes oxidantes en las reacciones redox. El nitrógeno en el N_2H_4 y en el NH_3 está en sus estados de oxidación más bajos posibles. Estas especies son agentes reductores en las reacciones redox.

La Figura 5.15 muestra los posibles estados de oxidación del nitrógeno y las especies correspondientes. Puede verse que el estado de oxidación del nitrógeno en el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) es casi el máximo valor posible y por tanto el N_2O_4 es un agente oxidante. Por otra parte, el átomo de nitrógeno de la hidracina (N_2H_4) está en un estado de oxidación que es casi el más bajo posible y la hidracina, por tanto, es generalmente un agente reductor. Cuando estos dos compuestos líquidos se mezclan, tiene lugar una fuerte reacción.

$$N_2O_4(l) + 2\,N_2H_4(l) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

En esta reacción, el N_2O_4 es el agente oxidante y el N_2H_4, el agente reductor. Se libera tanta energía en esta reacción que suele ser utilizada en los sistemas de propulsión de cohetes.

Algunas sustancias en las que el estado de oxidación de un elemento está comprendido entre los valores más bajo y más alto posibles pueden actuar como agentes oxidantes o como reductores según las circunstancias. Por ejemplo, cuando la hidracina reacciona con hidrógeno para producir amoníaco, la hidracina actúa como agente oxidante.

$$N_2O_4(l) + H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

▲ FIGURA 5.16
Acción blanqueante del NaOCl(aq)
El tejido rojo se queda blanco al sumergirlo en NaOCl(aq), que oxida el pigmento rojo a productos incoloros.

El ion permanganato, MnO_4^-, es un agente oxidante versátil con muchas aplicaciones en un laboratorio de química. En la siguiente sección se describe su utilización en el análisis cuantitativo del hierro, es decir, en la determinación de la cantidad exacta (cuantitativa) de hierro que hay en un material conteniendo este metal. El ozono, O_3(g), una forma triatómica del oxígeno, es un agente oxidante utilizado en la purificación de aguas, como en la oxidación del compuesto orgánico fenol, C_6H_5OH.

$$C_6H_5OH(aq) + 14\,O_3(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) + 14\,O_2(g)$$

El hipoclorito de sodio acuoso, NaOCl(aq), es un poderoso agente oxidante. Es el componente activo de muchas lejías. La acción blanqueante del NaOCl(aq) se asocia con la reducción del OCl^- a ion Cl^-; los electrones necesarios para la reducción proceden del compuesto que se decolora. La acción blanqueante del NaOCl(aq) se muestra en la Figura 5.16.

El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un importante agente reductor. Una de sus aplicaciones industriales es como agente anticloro, para destruir el cloro residual del blanqueado de las fibras.

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 4\,Cl_2(aq) + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,HSO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 8\,Cl^-(aq)$$

Los agentes oxidantes y reductores también juegan papeles importantes en los sistemas biológicos: en la fotosíntesis (usando la energía solar para sintetizar glucosa), en el metabolismo (oxidación de la glucosa) y en el transporte de oxígeno.

EJEMPLO 5.8 Identificación de los agentes reductores y oxidantes

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es un producto químico muy versátil. Entre sus aplicaciones se incluyen el blanqueado de la pulpa de madera y de telas y la purificación de aguas, en sustitución del cloro. Uno de los motivos de esta versatilidad es que puede actuar tanto como agente oxidante como agente reductor. Investigue si en las siguientes reacciones el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante o agente reductor.

(a) $H_2O_2(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq)$

(b) $5\,H_2O_2(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 8\,H_2O(l) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 5\,O_2(g)$

Planteamiento

Antes de identificar los agentes oxidante y reductor, debemos asignar los estados de oxidación e identificar qué sustancia se oxida y cuál se reduce. El agente oxidante hace que otra sustancia se oxide. El agente reductor hace que otra sustancia se reduzca.

Resolución

(a) El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el H_2O_2 lo hace posible; el H_2O_2 es un agente oxidante. Visto de otra manera, el estado de oxidación (EO) del oxígeno en el H_2O_2 es −1 y en el H_2O es −2. El peróxido de hidrógeno se reduce y por tanto actúa como un agente oxidante.

(b) El MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} y el H_2O_2 lo hace posible; el H_2O_2 es un agente reductor. Visto de otra manera, el EO del oxígeno aumenta de −1 en el H_2O_2 a 0 en O_2. El peróxido de hidrógeno se oxida y por tanto actúa como un agente reductor.

Conclusión

La versatilidad del H_2O_2 reside en su habilidad para actuar como agente oxidante y reductor. Cuando el H_2O_2 actúa como agente oxidante, se reduce a H_2O, en medio ácido, como ocurre en el caso (a), y a OH^- en medio básico. Cuando actúa como agente reductor, se oxida a $O_2(g)$, como ocurre en el caso (**b**).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Diga si el $H_2(g)$ es un agente oxidante o reductor en la siguiente reacción. Justifique su respuesta.

$$2\,NO_2(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 4\,H_2O(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Identifique a los agentes oxidante y reductor en la siguiente reacción.

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,[Au(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$$

5.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

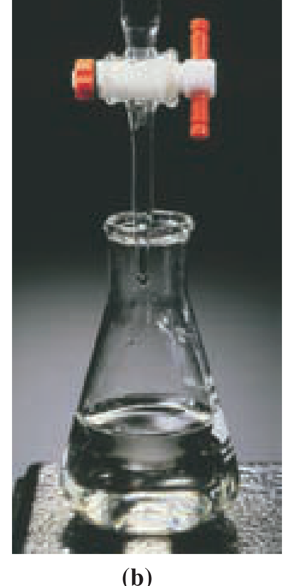
Al dar cuenta de un vertido accidental de ácido clorhídrico en una zona donde se almacenaba hidróxido de sodio en disolución, un periódico informa del peligro potencial de un posible desprendimiento de gas cloro si las dos disoluciones se ponen en contacto. ¿Era exacta la información relativa al posible peligro? Justifique su respuesta.

5.7 Estequiometría de las reacciones en disolución acuosa y valoraciones

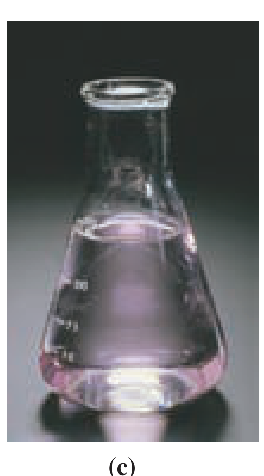
Si nuestro objetivo es obtener el máximo rendimiento de un producto al mínimo costo, elegimos generalmente uno de los reactivos más caros como reactivo limitante y utilizamos cantidades en exceso de los otros reactivos de una reacción. Este es el caso de la mayoría de las reacciones de precipitación. Otras veces, cuando se determina la concentración de una disolución, podemos no estar interesados en los productos de una reacción, sino únicamente en la relación entre dos de los reactivos. Entonces debemos llevar a cabo la reacción de manera que ninguno de los reactivos esté en exceso. Con este fin se ha utilizado desde hace mucho el método denominado *valoración*. El material de vidrio que se utiliza se muestra en la Figura 5.17.

Colocamos una disolución de un reactivo en un vaso o erlenmeyer pequeño. Colocamos el otro reactivo, que es también una disolución, conocida como disolución

(a)



(b)



(c)

▲ FIGURA 5.17
Una valoración ácido-base. Ilustración del Ejemplo 5.9
(a) Se ponen en un erlenmeyer una muestra de 5,00 mL de vinagre, una cantidad pequeña de agua y unas pocas gotas del indicador fenolftaleína. **(b)** Con una bureta que se ha llenado previamente, se añade lentamente NaOH 0,1000 M. **(c)** Mientras exista un exceso de ácido, la disolución del erlenmeyer se mantiene incolora. Cuando el ácido ha sido neutralizado, la siguiente gota de NaOH(aq) hace que la disolución se haga ligeramente básica. El indicador fenolftaleína se vuelve ligeramente rosa. Cuando este color rosa se hace permanente por primera vez, se considera alcanzado el punto de equivalencia de la valoración.

► La clave para hacer bien una valoración ácido-base está en seleccionar el indicador adecuado. Aprenderemos a hacer esto cuando estudiemos los aspectos teóricos de las valoraciones en el Capítulo 17.

valoradora, en una bureta: un tubo largo graduado provisto de una llave. Por medio de la llave, podemos añadir lentamente la segunda disolución a la primera. Una **valoración** es una reacción llevada a cabo mediante la adición cuidadosamente controlada de una disolución a otra. El truco consiste en detener la valoración en el punto en que ambos reactivos han reaccionado complemente, condición que se conoce como **punto de equivalencia** de la valoración. En una valoración la clave es el punto de equivalencia, momento en que los reactivos se combinan en proporciones estequiométricas; cuando ambos se han consumido totalmente, sin estar ninguno en exceso.

En los laboratorios de química modernos se utilizan instrumentos de medida adecuados para conocer cuándo se alcanza el punto de equivalencia. Sin embargo, todavía se utiliza mucho una técnica consistente en añadir una cantidad muy pequeña de una sustancia a la mezcla de la reacción, sustancia que cambia de color en el punto de equivalencia o en sus proximidades. Estas sustancias se denominan **indicadores**. La Figura 5.17 ilustra la neutralización de un ácido por una base mediante la técnica de valoración. Como se muestra en el Ejemplo 5.9, los cálculos que utilizan los datos de las valoraciones se parecen mucho a los que se introdujeron en la Sección 4.3.

► *Estandarizar* significa determinar la concentración de una disolución, habitualmente con tres o cuatro cifras significativas. No es tan importante que sea un número redondo (como 0,1000 en lugar de 0,1035M) pero sí es importante que la concentración sea conocida exactamente.

Suponga que necesitamos una disolución de $KMnO_4$(aq) de molaridad conocida exactamente, con un valor próximo a 0,020 M. No podemos preparar esta disolución pesando la cantidad necesaria de $KMnO_4$(s) y disolviéndolo en agua porque el sólido no es puro y su pureza real (es decir el tanto por ciento en masa de $KMnO_4$) se *desconoce*. Por otra parte, podemos obtener alambre de hierro en forma muy pura y hacerlo reaccionar con un ácido para dar Fe^{2+}(aq). El $KMnO_4$(aq) oxida al Fe^{2+}(aq) a Fe^{3+}(aq) en disolución ácida. Determinando el volumen de $KMnO_4$(aq) que se necesita para oxidar una cantidad conocida de Fe^{2+}(aq), podemos calcular la molaridad exacta del $KMnO_4$(aq). El Ejemplo 5.10 y la Figura 5.18 ilustran este procedimiento denominado **estandarización de una disolución**.

EJEMPLO 5.9 Utilización de los datos de una valoración para establecer las concentraciones de ácidos y bases

El vinagre es una disolución acuosa diluida de ácido acético que se obtiene por fermentación bacteriana de la sidra, el vino u otro producto rico en hidratos de carbono. El contenido legal mínimo de ácido acético del vinagre es 4 por ciento en masa. Se valoró una muestra de 5,00 mL de un vinagre con 38,08 mL de NaOH(aq) 0,1000 M. ¿Se sobrepasa en esta muestra el límite mínimo? (El vinagre tiene una densidad aproximada de 1,01 g/mL.)

Planteamiento

El ácido acético, CH_3COOH, es un ácido débil y el NaOH es una base fuerte. La reacción entre el CH_3COOH y el NaOH es una reacción de neutralización ácido-base. Comenzaremos escribiendo la ecuación química ajustada de la reacción. Habrá que convertir los mL de NaOH en masa de CH_3COOH. Los factores de conversión necesarios serán los siguientes:

$$\text{mL de NaOH} \longrightarrow \text{L de NaOH} \longrightarrow \text{mol de NaOH} \longrightarrow \text{mol de } CH_3COOH \longrightarrow \text{g de } CH_3COOH$$

Resolución

La ecuación química ajustada de la reacción es:

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCH_3COO(aq) + H_2O(l)$$

$$?\text{g } HC_2H_3O_2 = 38{,}08\text{ mL} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} \times \frac{0{,}1000\text{ mol NaOH}}{1\text{ L}}$$

$$\times \frac{1\text{ mol } CH_3COOH}{1\text{ mol NaOH}} \times \frac{60{,}05\text{ g } CH_3COOH}{1\text{ mol } CH_3COOH}$$

$$= 0{,}2287\text{ g } CH_3COOH$$

Esta es la masa de CH_3COOH que hay en 5,00 mL de vinagre, cuya densidad es 1,01 g/mL. El porcentaje en masa de CH_3COOH es:

$$\%\ CH_3COOH = \frac{0{,}2287\text{ g } CH_3COOH}{5{,}00\text{ mL vinagre}} \times \frac{1\text{ mL vinagre}}{1{,}01\text{ g vinagre}} \times 100\%$$

$$= 4{,}53\%\ CH_3COOH$$

La muestra de vinagre supera el límite mínimo legal pero solo ligeramente. También hay una norma para la cantidad máxima de ácido acético permitida en el vinagre. Un productor de vinagre puede usar esta técnica de valoración para asegurarse de que su vinagre se encuentra entre dichos límites.

Conclusión

Los problemas como este requieren muchos pasos o conversiones. Trate de fraccionar el problema en varios más simples y con menos pasos o conversiones. Puede ayudar recordar que la resolución de un problema de estequiometría incluía tres pasos: (1) pasar a moles, (2) conversión entre moles y (3) convertir moles a otra unidad. Utilice la molaridades y las masas molares para hacer la conversión volumen-mol y gramos-mol, respectivamente, y los factores estequiométricos para las conversiones mol-mol. Los factores estequiométricos salen de la ecuación química ajustada.

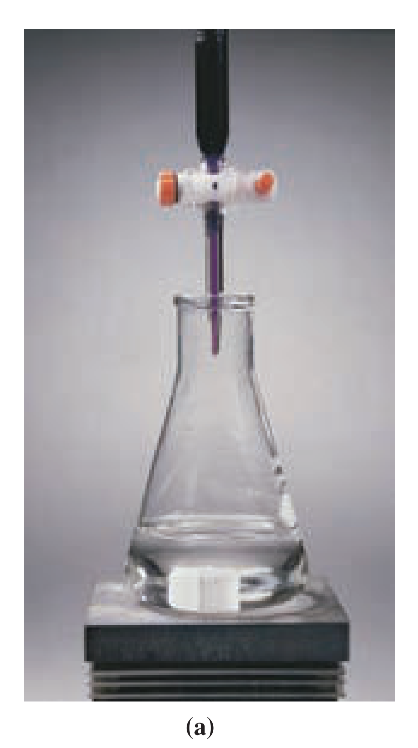
EJEMPLO PRÁCTICO A: Se supone que una disolución de NaOH es aproximadamente 0,100 M. Para determinar su molaridad exacta, se disuelve en agua una muestra de 0,5000 g de $KHC_8H_4O_4$ y se valora con 24,03 mL de la disolución de NaOH(aq). ¿Cuál es la molaridad real de NaOH(aq)?

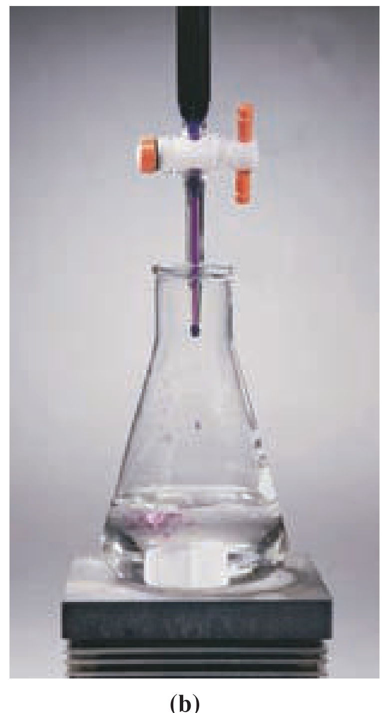
$$HC_8H_4O_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se necesitan 45,6 mL de una disolución de HCl(aq) para valorar una muestra de 0,235 g de un sólido que tiene 92,5 por ciento de NaOH y 7,5 por ciento de $Ca(OH)_2$ en masa. ¿Cuál es la molaridad de HCl(aq)?

5.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Si a una muestra de 10,00 mL de disolución 0,311 M de KOH se le añaden 31,10 mL de disolución 0,100 M de HCl, la disolución resultante será: ¿ácida, básica o exactamente neutra? Justifique su respuesta.


(a)


(b)

(c)

▲ FIGURA 5.18
Estandarización de una disolución de un agente oxidante mediante una valoración redox. Ilustración del Ejemplo 5.10
(a) La disolución contiene una cantidad conocida de Fe^{2+} y la bureta se llena con $KMnO_4$(aq), disolución de color intenso que va a ser estandarizada. **(b)** Cuando esta disolución se añade a la disolución de Fe^{2+}(aq) que es muy ácida, el $KMnO_4$(aq) se decolora inmediatamente debido a la reacción (5.27). **(c)** Cuando todo el Fe^{2+} se ha oxidado a Fe^{3+} el exceso de $KMnO_4$(aq) no tiene nada que oxidar y la disolución adquiere un color rosa característico. Más allá del punto de equivalencia, incluso parte de una gota de $KMnO_4$(aq) es suficiente para que aparezca la coloración rosada.

EJEMPLO 5.10 Estandarización de una disolución para su posterior utilización en valoraciones redox

Un trozo de alambre de hierro que pesa 0,1568 g se convierte en Fe^{2+}(aq) y necesita para su valoración 26,24 mL de una disolución de $KMnO_4$(aq). ¿Cuál es la molaridad de $KMnO_4$(aq)?

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad \textbf{(5.27)}$$

Planteamiento

La clave del cálculo de la valoración es que las cantidades de los dos reactivos consumidos en la valoración son estequiométricamente equivalentes; ninguno de los reactivos está en exceso. Se nos da una cantidad de Fe (0,1568 g) y debemos determinar la cantidad de $KMnO_4$ en la muestra de 26,24 mL. Los factores de conversión necesarios serán los siguientes:

$$\text{g de Fe} \longrightarrow \text{mol de Fe} \longrightarrow \text{mol de } Fe^{2+} \longrightarrow \text{mol de } MnO_4^- \longrightarrow \text{mol de } KMnO_4$$

La tercera conversión, mol de $Fe^{2+} \longrightarrow$ mol de MnO_4^-, requiere un factor estequiométrico que se deduce de los coeficientes de la Ecuación (5.27).

Resolución

Primero determine la cantidad de $KMnO_4$ que se consume en la valoración.

$$?\text{mol } KMnO_4 = 0{,}1568 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55{,}847 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol } Fe^{2+}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{1 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } Fe^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{1 \text{ mol } MnO_4^-}$$

$$= 5{,}615 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4$$

El volumen de disolución que contiene los $5{,}615 \times 10^{-4}$ mol de $KMnO_4$ es 26,24 mL = 0,02624 L, lo que significa que

$$\text{concn } KMnO_4 = \frac{5{,}615 \times 10^{-4}\ \text{mol } KMnO_4}{0{,}02624\ \text{L}} = 0{,}02140\ \text{M } KMnO_4$$

Conclusión

En aplicaciones prácticas como las valoraciones, usamos disoluciones con molaridades ni muy grandes ni muy pequeñas, que suelen variar entre 0,001 y 0,01 M. Si un cálculo de una valoración da como resultado una molaridad fuera de ese intervalo, se deben revisar cuidadosamente los cálculos en busca de posibles errores.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 0,376 g de un mineral de hierro se disuelve en un ácido, reduciéndose el hierro a Fe^{2+}(aq) y se valora con 41,25 mL de $KMnO_4$ 0,02140 M. Determine el porcentaje en masa de Fe en el mineral de hierro. [*Sugerencia:* utilice la Ecuación (5.27).]

EJEMPLO PRÁCTICO B: Otra sustancia que puede utilizarse para estandarizar el $KMnO_4$(aq) es el oxalato de sodio. Si se disuelven en agua 0,2482 g de $Na_2C_2O_4$ y se valoran con 23,68 mL de $KMnO_4$, ¿cuál es la molaridad del $KMnO_4$(aq)?

$$MnO_4^-(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad \text{(sin ajustar)}$$

www.masteringchemistry.com

El acceso al suministro de «agua pura» es algo que todos consideramos indispensable. Más aún, casi todos estaremos de acuerdo en que la purificación del agua es una empresa importante. La purificación del agua depende de su uso posterior o de su uso anterior. Para acceder a una discusión sobre la forma de eliminar o destruir las sustancias químicas indeseables del agua, véase ATENCION A… (en inglés: Focus on) del Capítulo 5 titulado El tratamiento de aguas, en la página web de Mastering Chemistry.

Resumen

5.1 Naturaleza de las disoluciones acuosas Las sustancias en disolución acuosa son **no electrolitos**, si no producen iones, o **electrolitos** si producen iones. Los **electrolitos débiles** se disocian en parte y los **electrolitos fuertes** están disociados casi por completo en iones. Además de la molaridad basada en el soluto como un todo, la concentración de una disolución se puede expresar en función de las concentraciones de los diferentes solutos individuales; moléculas y iones. El cálculo de concentraciones iónicas en una disolución de un electrolito fuerte es sencillo.

5.2 Reacciones de precipitación En algunas reacciones en disolución acuosa, los iones se combinan para dar sólidos insolubles en agua, llamados **precipitados**. Las reacciones de precipitación se representan por **ecuaciones iónicas netas**, en las que aparecen solamente los iones reaccionantes y los sólidos que precipitan, despreciándose los **iones espectadores**. Las reacciones de precipitación pueden predecirse utilizando unas pocas reglas de solubilidad (Tabla 5.1).

5.3 Reacciones ácido-base Según la teoría de Arrhenius, una sustancia que produce iones H^+ al ionizarse en disolución acuosa, es un **ácido**. Será un **ácido fuerte** (Tabla 5.2) si la ionización es prácticamente completa y un **ácido débil** si la ionización es parcial. Análogamente, una **base** produce iones OH^- en disolución acuosa y será **base fuerte** (Tabla 5.2) o **base débil** dependiendo de su grado de ionización. Según la teoría de Brønsted-Lowry, en una reacción ácido-base se transfieren protones del ácido (**dador de protones**) a la base (**aceptor de protones**). En una típica reacción ácido-base o **reacción de neutralización**, los iones H^+ del ácido y los OH^- de la base se combinan para formar HOH (agua). El otro producto de la reacción es un compuesto iónico, una **sal**. Algunas reacciones en las que se forman gases también pueden ser tratadas como reacciones ácido-base (Tabla 5.3).

5.4 Principios generales de la oxidación-reducción En una **reacción de oxidación-reducción**, o **reacción redox**, algunos átomos experimentan un aumento en su estado de oxidación, proceso denominado **oxidación**. Otros átomos experimentan una disminución en su estado de oxidación, denominada **reducción**. La combinación de **semirreaciones** separadas de oxidación y de reducción proporciona una representación especialmente útil de las reacciones redox.

5.5 Ajuste de las reacciones de oxidación-reducción Una manera efectiva de ajustar una ecuación redox es romperla en dos semirreaciones. Escribir y ajustar las dos semiecuaciones correspondientes y recombinarlas después de

ajustadas para obtener la ecuación neta ajustada (Tabla 5.5). Una ligera variante de este método sirve para ajustar las reacciones que ocurren en medio básico (Tabla 5.6). Cuando una misma sustancia se oxida y se reduce, la reacción se llama **reacción de dismutación**.

5.6 Agentes oxidantes y reductores El **agente oxidante** (**oxidante**) es el reactivo clave de una semirreacción de oxidación y se *reduce* en una reacción redox. El **agente reductor** (**reductor**) es el reactivo clave de una semirreacción de reducción y se *oxida* en una reacción redox. Algunas sustancias actúan solo como agentes oxidantes, otras solo como agentes reductores. Muchas pueden actuar de ambas formas dependiendo de la reacción (Figura 5.15).

5.7 Estequiometría de las reacciones en disolución acuosa y valoraciones Una técnica habitual para llevar a cabo una reacción de precipitación, ácido-base o redox, en disolución es la **valoración**. La clave de la valoración es el **punto de equivalencia**, que se determina con ayuda de un **indicador**. Los datos de las valoraciones pueden utilizarse para establecer las molaridades de las disoluciones, llamado **estandarización de disoluciones**, o para obtener otro tipo de información acerca de la composición de las muestras que se están analizando.

Ejemplo de recapitulación

El ditionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, es un importante agente reductor. Una interesante aplicación consiste en que el ion ditionito, $S_2O_4^{2-}$, en medio básico reduce el ion cromato a hidróxido de cromo(III) que es insoluble. El ion sulfito es otro producto. El ion cromato puede encontrarse por ejemplo en las aguas residuales de una planta de cromado. ¿Qué masa de $Na_2S_2O_4$ se consume en una reacción con 100,0 L de aguas residuales que tienen $[CrO_4^{2-}] = 0{,}0148$ M?

◀ Se añade ditionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, un sólido blanco, a una disolución amarilla de cromato de potasio, K_2CrO_4(aq) (izquierda). Un producto de la reacción es el hidróxido de cromo(III), $Cr(OH)_3$(s), de color verde grisáceo (derecha).

Planteamiento

La frase «reducción del cromato» nos dice que la reacción entre el CrO_4^{2-} y el $S_2O_4^{2-}$ es una reacción redox. Hay que obtener la ecuación química ajustada para esta reacción usando el método resumido en la Tabla 5.6, y después convertir 100,0 L de aguas residuales en gramos de $Na_2S_2O_4$. Los factores de conversión necesarios serán los siguientes:

$$100{,}0 \text{ L de aguas residuales} \longrightarrow \text{mol de } CrO_4^{2-} \longrightarrow \text{mol de } S_2O_4^{2-} \longrightarrow \text{mol de } Na_2S_2O_4 \longrightarrow \text{g de } Na_2S_2O_4$$

Resolución

1. *Escriba una expresión iónica que represente la reacción.*

$$CrO_4^{2-}(aq) + S_2O_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + SO_3^{2-}(aq)$$

2. *Ajuste la ecuación redox*. Empiece escribiendo el esqueleto de las semiecuaciones.

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3$$
$$S_2O_4^{2-} \longrightarrow SO_3^{2-}$$

Ajuste las semiecuaciones para los átomos de Cr, S, O y H como si la reacción transcurriese en medio ácido.

$$CrO_4^{2-} + 5\,H^+ \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O$$
$$S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+$$

Ajuste las cargas de las semiecuaciones e identifique la que es de oxidación y la que es de reducción.

$$\textit{Oxidación:}\ S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$$
$$\textit{Reducción:}\ CrO_4^{2-} + 5\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O$$

Combine las dos semiecuaciones en la ecuación neta.

$$3 \times [S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-]$$
$$2 \times [CrO_4^{2-} + 5\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O]$$
$$\overline{3\,S_2O_4^{2-} + 2\,CrO_4^{2-} + 4\,H_2O \longrightarrow 6\,SO_3^{2-} + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,H^+}$$

3. *Cambie las condiciones a medio básico.* Sume 2 OH^- en cada lado de la ecuación anterior y combine 2 H^+ y 2 OH^- para formar 2 H_2O en el lado derecho.

$$3\,S_2O_4^{2-} + 2\,CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 2\,OH^- \longrightarrow 6\,SO_3^{2-} + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,H_2O$$

Reste 2 H_2O de cada lado de la ecuación y obtenga la ecuación final ajustada.

$$3\,S_2O_4^{2-}(aq) + 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 6\,SO_3^{2-}(aq) + 2\,Cr(OH)_3(s)$$

4. *Complete el cálculo estequiométrico.* La secuencia de conversión es:

$$?\ g\ Na_2S_2O_4 = 100{,}0\ L \times \frac{0{,}0148\ mol\ CrO_4^{2-}}{1\ L} \times \frac{3\ mol\ S_2O_4^{2-}}{2\ mol\ CrO_4^{2-}} \times \frac{1\ mol\ Na_2S_2O_4}{1\ mol\ S_2O_4^{2-}} \times \frac{174{,}1\ g\ Na_2S_2O_4}{1\ mol\ Na_2S_2O_4} = 387\ g\ Na_2S_2O_4$$

100,0 L de aguas residuales → mol de CrO_4^{2-} → mol de $S_2O_4^{2-}$ → mol de $Na_2S_2O_4$ → g de $Na_2S_2O_4$

Conclusión

En este problema, el mayor esfuerzo reside en el ajuste de una ecuación redox en medio básico. Esto nos permite encontrar la relación molar entre iones ditionito y cromato. El resto del problema es un cálculo estequiométrico de una reacción en disolución, como en el Ejemplo 4.11. Una comprobación rápida del resultado sería (1) asegurarnos que la ecuación redox está bien ajustada, (2) observar que la cantidad de CrO_4^{2-} es aproximadamente 1,5 mol (100 × 0,0148), la de $S_2O_4^{2-}$ es aproximadamente 2,25 mol (1,5 × 3/2) y la masa de $Na_2S_2O_4$ debe de ser próxima a 350 g (2,25 × 175).

EJEMPLO PRÁCTICO A: La cantidad de clorato de potasio, $KClO_3$, en una muestra de 0,1432 g se determina disolviéndola en 50,00 mL de disolución 0,09101 M de $Fe(NO_3)_2$. Posteriormente se acidifica la disolución. El exceso de Fe^{2+} se valora con 12,59 mL de disolución 0,08362 M de $Ce(NO_3)_4$. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $KClO_3$ en la muestra? Las ecuaciones químicas del proceso son:

$$ClO_3^-(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + Fe^{3+}(aq)\ \text{(sin ajustar) y}\ Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: La cantidad de arsénico, As, en una muestra de 7,25 g se determina convirtiendo todo el As en ácido arsenioso (H_3AsO_3) y posterior valoración con 23,77 mL de disolución 0,02144 M de $KMnO_4$ ¿Cuál es el porcentaje en masa de As en la muestra? La ecuación química del proceso de valoración es:

$$H_3AsO_3(aq) + MnO_4^-(aq) \rightarrow H_3AsO_4(aq) + Mn^{2+}(aq)$$

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos

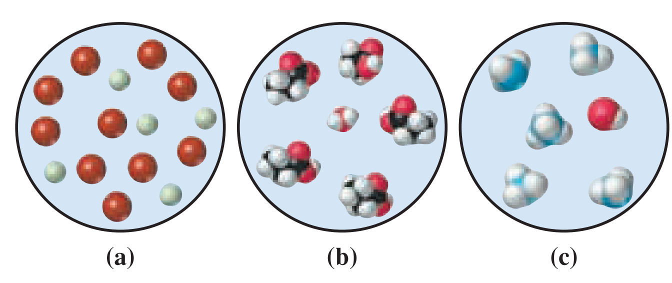
1. Utilizando la información de este capítulo, indique si cada una de las siguientes sustancias en disolución acuosa es un no electrolito, un electrolito débil o un electrolito fuerte. Razone su respuesta.
(a) HC_6H_5O; **(b)** Li_2SO_4; **(c)** MgI_2;
(d) $(CH_3CH_2)_2O$; **(e)** $Sr(OH)_2$.

2. Seleccione de entre las siguientes disoluciones **(a)** el mejor y **(b)** el peor conductor eléctrico y explique los motivos de su elección: NH_3 0,10 M; NaCl 0,10 M; CH_3COOH (ácido acético) 0,10 M; CH_3CH_2OH (etanol) 0,10 M.

3. ¿Qué respuesta esperaría en el aparato de la Figura 5.4 si la disolución estudiada fuese 1,0 M de HCl? ¿Qué respuesta esperaría si la disolución estudiada fuese 1,0 M en HCl y 1,0 M en CH_3COOH?

4. El NH_3(aq) solo conduce débilmente la corriente eléctrica. Lo mismo puede decirse del CH_3COOH(aq). Sin embargo, cuando se mezclan estas disoluciones la disolución resultante conduce la corriente eléctrica muy bien ¿Cómo puede explicarse esto?

5. Los diagramas **(a-c)** muestran representaciones moleculares del soluto en disolución acuosa. Indique para cada uno de ellos si el soluto es un electrolito fuerte, un electrolito débil o un no electrolito y de cuál de las siguientes sustancias puede tratarse: cloruro de sodio, ácido propiónico, ácido hipocloroso, amoníaco, bromuro de bario, cloruro de amonio, metanol.



6. Después de identificar las tres sustancias representadas en los diagramas del Ejercicio 5, dibuje representaciones moleculares de las restantes cuatro sustancias.

Concentraciones iónicas

7. Determine la concentración de cada ion indicado en cada una de las disoluciones: **(a)** $[K^+]$ en KNO_3 0,238 M; **(b)** $[NO_3^-]$ en $Ca(NO_3)_2$ 0,167 M; **(c)** $[Al^{3+}]$ en $Al_2(SO_4)_3$ 0,083 M; **(d)** $[Na^+]$ en Na_3PO_4 0,209 M.

8. ¿Qué disolución tiene la mayor concentración $[SO_4^{2-}]$: **(a)** 0,075 M de H_2SO_4; **(b)** 0,22 M de $MgSO_4$; **(c)** 0,15 M de Na_2SO_4; **(d)** 0,080 M de $Al_2(SO_4)_3$; **(e)** 0,20 M de $CuSO_4$.

9. Se prepara una disolución disolviendo en agua 0,132 g de $Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$ hasta tener 275 mL de disolución. ¿Cuál es la $[OH^-]$ en esta disolución?

10. Una disolución es 0,126 M en KCl y 0,148 M en $MgCl_2$. ¿Cuáles son los valores de $[K^+]$, $[Mg^{2+}]$ y $[Cl^-]$ en esta disolución?

11. Exprese los siguientes datos de varios cationes en disolución como molaridades.
(a) 14,2 mg Ca^{2+}/L; **(b)** 32,8 mg K^+/100 mL; **(c)** 225 μgZn^{2+}/mL.

12. ¿Cuál es la molaridad del NaF(aq) correspondiente a un contenido de ion fluoruro de 0,9 mg/L? Esta concentración es el límite recomendado para el ion fluoruro en el agua potable en los Estados Unidos de América.

13. ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene la concentración de K^+ más alta? **(a)** 0,0850 M de K_2SO_4; **(b)** una disolución que contiene 1,25 g de KBr en 100 mL; **(c)** una disolución que contiene 8,1 mg de K^+ por mL.

14. ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene la $[H^+]$ más alta?
(a) 0,011 M de CH_3COOH; **(b)** 0,10 M de HCl;
(c) 0,010 M de H_2SO_4; **(d)** 1,00 M de NH_3.
Razone su respuesta.

15. ¿Cuántos miligramos de MgI_2 deben añadirse a 250,0 mL de disolución 0,0876 M de KI para obtener una disolución con $[I^-] = 0{,}1000$ M?

16. Si se evaporan 25,0 mL de H_2O de 1,0 L de disolución que contiene 12,0 mg de K_2SO_4/mL, ¿cuál es la $[K^+]$ en la disolución remanente?

17. Si se supone que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es el valor de $[Cl^-]$ en la disolución resultante al mezclar 225 mL de disolución 0,625 M de KCl y 615 mL de disolución 0,385 M de $MgCl_2$?

18. Si se supone que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es el valor de $[NO_3^-]$ en la disolución resultante al mezclar 275 mL de disolución 0,283 M de KNO_3, 328 mL de disolución 0,421 M de $Mg(NO_3)_2$ y 784 mL de H_2O?

Predicción de las reacciones de precipitación

19. Complete cada una de las siguientes reacciones como una *ecuación* iónica neta, indicando si se forma un precipitado. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Na^+ + Br^- + Pb^{2+} + 2\,NO^{3-} \longrightarrow$
(b) $Mg^{2+} + 2\,Cl^- + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$
(c) $Fe^{3+} + 3\,NO_3^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow$

20. Complete cada una de las siguientes reacciones como una ecuación iónica neta. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Ca^{2+} + 2\,I^- + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow$
(b) $Ba^{2+} + S^{2-} + 2\,Na^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow$
(c) $2K^+ + S^{2-} + Ca2^+ + 2\,Cl^- \longrightarrow$

21. Prediga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba una ecuación iónica neta.
(a) $HI(aq) + Zn(NO_3)_2(aq) \longrightarrow$
(b) $CuSO_4(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Na_3PO_4(aq) \longrightarrow$

22. Prediga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba una ecuación iónica neta.
(a) $AgNO_3(aq) + CuCl_2(aq) \longrightarrow$
(b) $Na_2S(aq) + FeCl_2(aq) \longrightarrow$
(c) $Na_2CO_3(aq) + AgNO_3(aq) \longrightarrow$

23. ¿Qué reactivo podría usarse para separar los cationes de las siguientes mezclas, es decir, quedando un ion en disolución y el otro en un precipitado? (*Sugerencia:* examine las reglas de solubilidad de la Tabla 5.1 y tenga en cuenta que el agua también puede ser un reactivo.)
(a) $BaCl_2(s)$ y $MgCl_2(s)$;
(b) $MgCO_3(s)$ y $Na_2CO_3(s)$;
(c) $AgNO_3(s)$ y $Cu(NO_3)_2(s)$.

24. ¿Qué reactivo podría usarse para separar los cationes en cada una de las siguientes mezclas? (*Sugerencia: véase* el Ejercicio 23.)
(a) $PbSO_4(s)$ y $Cu(NO_3)_2(s)$;
(b) $Mg(OH)_2(s)$ y $BaSO_4(s)$;
(c) $PbCO_3(s)$ y $CaCO_3(s)$.

25. Se le proporcionan NaOH(aq), K_2SO_4(aq),$Mg(NO_3)_2$(aq),Ba Cl_2(aq), NaCl(aq), $Sr(NO_3)_2$(aq), $AgNO_3$(aq), y $BaSO_4$(s). Escriba las ecuaciones iónicas netas indicando cómo utilizaría uno o varios de estos reactivos para obtener **(a)** $SrSO_4$(s); **(b)** $Mg(OH)_2$(s); **(c)** KCl(aq).

26. Escriba las ecuaciones iónicas netas indicando cómo utilizaría uno o varios de los reactivos del Ejercicio 25 para obtener **(a)** $BaSO_4$(s); **(b)** AgCl(s); **(c)** KNO_3(aq).

Reacciones ácido-base

27. Complete cada una de las siguientes reacciones como una *ecuación iónica neta*. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Ba^{2+} + 2\,OH^- + CH_3COOH \longrightarrow$
(b) $H^+ + Cl^- + CH_3CH_2COOH \longrightarrow$
(c) $FeSs + H^+ + I^- \longrightarrow$
(d) $K^+ + HCO_3^- + H^+ + NO_3^- \longrightarrow$
(e) $Mg(s) + H^+ \longrightarrow$

28. Todos los antiácidos tienen uno o más componentes capaces de reaccionar con el exceso de ácido del estómago (HCl). Los productos principales de la reacción son CO_2 y/o H_2O. Escriba las ecuaciones iónicas netas que representan la acción neutralizadora de los siguientes antiácidos de uso común.
(a) Alka-Seltzer (bicarbonato de sodio);
(b) Tums (carbonato de calcio);
(c) leche de magnesia (hidróxido de magnesio);
(d) Maalox (hidróxido de magnesio; hidróxido de aluminio);
(e) Rolaids $[NaAl(OH)_2CO_3]$.

29. En este capítulo se describe un ácido como una sustancia capaz de producir H^+ y una sal como el compuesto iónico formado al neutralizarse un ácido y una base. Escriba ecuaciones iónicas que muestren cómo el hidrógeno sulfato de sodio tiene las características tanto de una sal como de un ácido (se le llama a veces *sal ácida*).

30. La neutralización de un ácido y una base es un método habitual de preparar sales que son de utilidad. Escriba ecuaciones iónicas netas que muestren como podrían prepararse de esta manera las siguientes sales: **(a)** $(NH_4)^2HPO_4$, **(b)** NH_4NO_3 y **(c)** $(NH_4)_2SO_4$.

31. ¿Cuál de las siguientes disoluciones utilizaría para precipitar Mg^{2+} de una disolución acuosa de $MgCl_2$? Razone su respuesta. **(a)** $KNO_3(aq)$; **(b)** $NH_3(aq)$; **(c)** $H_2SO_4(aq)$; **(d)** $HC_2H_3O_2(aq)$.

32. ¿Cuál o cuáles de los siguientes compuestos reacciona con HCl(aq) para dar un gas? Escriba las ecuaciones iónicas netas para las reacciones: **(a)** Na_2SO_4; **(b)** $KHSO_3$; **(c)** $Zn(OH)_2$; **(d)** $CaCl_2$.

Ecuaciones de oxidación-reducción (redox)

33. Asigne estados de oxidación a los elementos que aparecen en las siguientes reacciones. Indique cuáles son reacciones redox y cuáles no lo son.
(a) $MgCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$;
(b) $Cl_2(aq) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(aq)$;
(c) $Ag(s) + 2\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Ag^+(aq) + H_2O(l) + NO_2(g)$;
(d) $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$.

34. Explique por qué las siguientes reacciones no pueden tener lugar tal como están escritas.
(a) $Fe^{3+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq) + H^2O(l)$;
(b) $H_2O_2(aq) + Cl_2(aq) \longrightarrow ClO^-(aq) + O_2(g) + H^+(aq)$.

35. Complete y ajuste las siguientes semiecuaciones e indique si se trata de una oxidación o una reducción.
(a) $SO_3^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-}$ (medio ácido);
(b) $HNO \longrightarrow N_2O(g)$ (medio ácido);
(c) $Al(s) \longrightarrow Al(OH)_4^-$ (medio básico).

36. Complete y ajuste las siguientes semiecuaciones e indique si se trata de una oxidación o una reducción.
(a) $C_2O_4^{2-} \longrightarrow CO_2$ (medio ácido);
(b) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$ (medio ácido);
(c) $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ (medio básico).

37. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio ácido.
(a) $MnO_4^- + I^- \longrightarrow Mn^{2+} + I_2(s)$;
(b) $BrO_3^- + N_2H_4 \longrightarrow Br^- + N_2$;
(c) $VO_4^{3-} + Fe^{2+} \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+}$;
(d) $UO^{2+} + NO_3^- \longrightarrow UO_2^{2+} + NO(g)$.

38. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio ácido.
(a) $P_4(s) + NO_3^- \longrightarrow H_2PO_4^- + NO(g)$;
(b) $S_2O_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+}$;
(c) $HS^- + HSO_3^- \longrightarrow S_2O_3^{2-}$;
(d) $Fe^{3+} + NH_3OH^+ \longrightarrow Fe^{2+} + N_2O(g)$.

39. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio básico.
(a) $MnO_2(s) + ClO_3^- \longrightarrow MnO_4^- + Cl^-$;
(b) $Fe(OH)_3(s) + OCl^- \longrightarrow FeO_4^{2-} + Cl^-$;
(c) $ClO_2 \longrightarrow ClO_3^- + Cl^-$;
(d) $Ag(s) + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag^+ + Cr(OH)_3(s)$.

40. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio básico.
(a) $CrO_42^- + S2O_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + SO_3^{2-}$;
(b) $[Fe(CN)_6]^{3-} + N_2H_4 \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + N_2(g)$;
(c) $Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$;
(d) $CH_3CH_2OH + MnO_4^- \longrightarrow CH_3COO^- + MnO_2(s)$.

41. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones de desproporción:
(a) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl^- + ClO_3^-$ (medio básico);
(b) $S_2O_4^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-} + HSO_3^-$ (medio ácido).

42. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones de desproporción:
(a) $MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_2(s) + MnO_4^-$ (medio básico);
(b) $P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^- + PH_3(g)$ (medio básico);
(c) $S_8(s) \longrightarrow S^{2-} + S_2O_3^{2-}$ (medio básico);
(d) $As_2S_3 + H_2O_2 \longrightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-}$ (medio básico).

43. Escriba una ecuación ajustada para cada una de las siguientes reacciones redox:
(a) La oxidación del ion nitrito a ion nitrato mediante el ion permanganato, MnO_4^-, en disolución ácida (el ion MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}).
(b) La reacción del ion manganeso(II) y el ion permanganato en disolución básica para formar dióxido de manganeso sólido.
(c) La reacción de oxidación del etanol por ion dicromato en medio ácido, produciendo ion cromo(III), acetaldehído (CH_3CHO) y agua como productos.

44. Escriba una ecuación ajustada para cada una de las siguientes reacciones redox:
(a) La reacción del aluminio metal con ácido iodhídrico.
(b) La reducción del ion vanadilo (VO^{2+}) a ion vanadio(III) (V^{3+}) en medio ácido con el metal cinc como agente reductor.
(c) La oxidación del metanol por ion clorato en medio ácido, produciendo dióxido de carbono gas, agua y dióxido de cloro gas como productos.

45. Las siguientes reacciones no tienen lugar en disolución acuosa. Ajuste sus ecuaciones utilizando el método ión-electrón, como se sugiere en el apartado ¿Está preguntándose…? 5.2.
(a) $CH_4(g) + NO(g) \longrightarrow CO_2(g) + N_2(g) + H_2O(g)$;
(b) $H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow S_8(s) + H_2O(g)$;
(c) $Cl_2O(g) + NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + NH_4Cl(s) + H_2O(l)$.

46. Las siguientes reacciones no tienen lugar en disolución acuosa. Ajuste sus ecuaciones utilizando el método ión-electrón, como se sugiere en el apartado ¿Está preguntándose…? 5.2.
(a) $CH_4(g) + NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow HCN(g) + H_2O(g)$;
(b) $NO(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g)$;
(c) $Fe(s) + H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$.

Agentes oxidantes y reductores

47. ¿Cuáles son los agentes oxidantes y reductores en las siguientes reacciones redox?
 (a) $5\,SO_3^{2-} + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,SO_{42}^- + 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O$;
 (b) $2\,NO_2(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 4\,H_2O(g)$;
 (c) $2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,H_2O$.
48. El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un agente reductor que puede oxidarse a diferentes productos según la fuerza del agente oxidante y otras condiciones. Añadiendo H^+, H_2O y/o OH^- cuando sea necesario escriba las ecuaciones redox que muestren la oxidación de $S_2O_3^{2-}$ a
 (a) $S_4O_6^{2-}$ con I_2; otro producto es el ion yoduro;
 (b) HSO_4^- con Cl_2; otro producto es el ion cloruro;
 (c) SO_4^{2-} con OCl^-en medio básico; otro producto es el ion cloruro.

Neutralización y valoraciones ácido-base

49. ¿Qué volumen de NaOH 0,0962 M se necesita exactamente para neutralizar 10,00 mL de HCl 0,128 M?
50. Para neutralizar exactamente 10,00 mL de H_2SO_4(aq) 0,1012 M se precisan 23,31 mL de NaOH(aq). ¿Cuál debe ser la molaridad del NaOH(aq)?

$$H_2SO_4(aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$$

51. ¿Cuántos mililitros de KOH(aq) 0,2155 M se necesitan para valorar 25,00 mL de CH_3CH_2COOH (ácido propiónico) 0,3057 M?
52. ¿Cuántos mililitros de $Ba(OH)_2$(aq) 0,0844 M se necesitan para valorar 50,00 mL de HNO_3 0,0526 M?
53. Una disolución de NaOH(aq) de concentración exacta no puede prepararse por simple pesada de la masa necesaria de NaOH. El NaOH no es puro y el vapor de agua condensa sobre el sólido durante la pesada. La disolución debe estandarizarse por valoración. Una muestra de 25,00 mL de una disolución de NaOH(aq) requiere para su valoración 28,34 mL de HCl 0,1085 M ¿Cuál es la molaridad de NaOH(aq)?

$$HCl(aq)+NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq)+H2O(l)$$

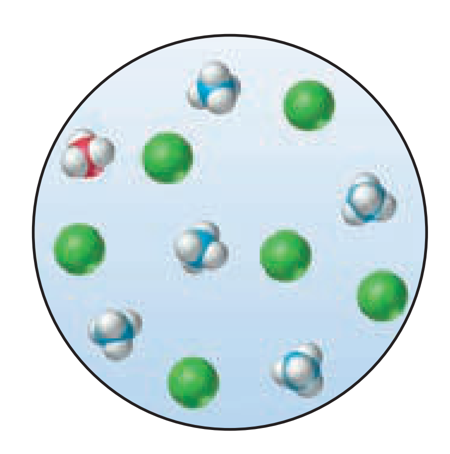
54. El amoníaco de uso doméstico, utilizado para limpiar cristales y otros objetos, es NH_3(aq). Se necesitan 28,72 mL de HCl(aq) 1,021 M para neutralizar el NH_3 que hay en una muestra de 5,00 mL. La ecuación iónica neta para la neutralización es

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

 ¿Cuál es la molaridad de NH_3 en la muestra?
55. Queremos determinar por valoración con NaOH(aq) el contenido en ácido acetilsalicílico de una serie de tabletas de aspirina.

$$HC_9H_7O_4(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_9H_7O_4^-(aq) + H_2O(l)$$

 Se espera que cada una de las tabletas tenga aproximadamente 0,32 g de $HC_9H_7O_4$. ¿Qué molaridad de NaOH debemos utilizar para valorar volúmenes de aproximadamente 23 mL? (Con este procedimiento se tiene una buena precisión y se pueden valorar dos muestras con el contenido de una bureta de 50 mL.)
56. Deseamos preparar 20 L de HCl(aq) para ser utilizado en valoraciones con una concentración conocida con cuatro cifras significativas. Utilizamos un procedimiento que consta de dos etapas. Primero preparamos una disolución que tenga una concentración de HCl aproximadamente 0,10 M. Después valoramos una muestra de este HCl(aq) diluido con una disolución de NaOH(aq) de concentración conocida.
 (a) ¿Cuántos mililitros de HCl(aq) concentrado (d = 1,19 g/mL; 38 por ciento en masa de HCl) debemos diluir con agua hasta 20,0 L para preparar HCl 0,10 M?
 (b) Se necesitan 20,93 mL de NaOH 0,1186 M para valorar una muestra de 25,00 mL de HCl aproximadamente 0,10 M preparado en la parte **(a)**. ¿Cuál es la molaridad de HCl(aq)?
 (c) ¿Por qué cree que hace falta una valoración? Es decir, ¿por qué no podemos preparar una disolución estándar de HCl 0,1000 M simplemente diluyendo de forma adecuada el HCl(aq) concentrado?
57. Una muestra de 25,00 mL de HNO_3 0,132 M se mezcla con 10,00 mL de KOH 0,318 M. Diga si la mezcla resultante es ácida, básica o exactamente neutra.
58. Una muestra de 7,55 g de Na_2CO_3(s) se añade a 125 mL de un vinagre que es 0,762 M en CH_3COOH. ¿Será todavía ácida la disolución resultante? Explíquelo.
59. *Veáse* el Ejemplo 5.9. Suponga que en el análisis de todas las muestras de vinagre se utilizan 5,00 mL de vinagre y NaOH 0,1000 M para la valoración. ¿Qué volumen de NaOH 0,1000 M representaría el contenido legal mínimo de ácido acético del 4,0 por ciento en masa? Es decir, calcule el volumen de NaOH 0,1000 M tal que si una valoración requiere más de este volumen, se alcanza el límite mínimo legal (y si requiere menos de este volumen, el límite no se alcanza).
60. El electrolito en una batería de plomo debe tener una concentración de H_2SO_4 entre 4,8 y 5,3 M, para que la batería sea lo más efectiva posible. Una muestra de 5,00 mL del ácido de la batería necesita 49,74 mL de NaOH 0,935 M para reaccionar completamente (neutralización). ¿Está la concentración del ácido de la batería dentro del intervalo deseado? (*Sugerencia:* el H_2SO_4 produce dos iones H^+ por unidad fórmula)
61. ¿Cuál de los siguientes puntos de una valoración corresponde a la representación molecular de la figura?
 (a) En la valoración de NH_4Cl(aq) con HCl(aq) se ha añadido el 20 por ciento de la disolución valorante necesaria.



(b) En la valoración de $NH_3(aq)$ con $HCl(aq)$ se ha añadido el 20 por ciento de la disolución valorante necesaria.
(c) Punto de equivalencia en la valoración de $NH_3(aq)$ con $HCl(aq)$.
(d) En la valoración de $NH_3(aq)$ con $HCl(aq)$ se ha añadido el 120 por ciento de la disolución valorante necesaria.

62. Utilizando como guía el esquema del Ejercicio 61, dibuje una representación molecular de una disolución en la que
(a) Se ha valorado $HCl(aq)$ con $KOH(aq)$ hasta el punto de equivalencia.
(b) En la valoración de $CH_3COOH(aq)$ con $NaOH(aq)$ se ha añadido el 50 por ciento de la disolución valorante necesaria para el punto de equivalencia.

Estequiometría de las reacciones de oxidación-reducción

63. Una disolución de $KMnO_4(aq)$ va a ser estandarizada por valoración con $As_2O_3(s)$. Una muestra de 0,1078 g de As_2O_3 necesita 22,15 mL de $KMnO_4(aq)$ para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de $KMnO_4(aq)$?

$$5\,As_2O_3 + 4\,MnO_4^- + 9\,H_2O + 12\,H^+ \longrightarrow 10\,H_3AsO_4 + 4\,Mn^{2+}$$

64. *Véase* el Ejemplo 5.6. Suponga que el único agente reductor presente en un agua residual es SO_3^{2-}. Si una muestra de 25,00 mL de este agua requiere 31,46 mL de $KMnO_4$ 0,02237 M para su valoración, ¿cuál es la molaridad de SO_3^{2-} en el agua residual?

65. Una muestra de mineral de hierro que pesa 0,9132 g se disuelve en $HCl(aq)$ y el hierro se transforma en $Fe^{2+}(aq)$. Esta disolución se valora con 28,72 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,05051 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa del hierro en la muestra del mineral?

$$6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6\,Fe^{3+} + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

66. La concentración de $Mn^{2+}(aq)$ puede determinarse por valoración con $MnO_4^-(aq)$ en disolución básica.

$$Mn^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2(s)\ \text{(sin ajustar)}$$

Se necesitan 37,21 mL de $KMnO_4(aq)$ 0,04162 M para valorar una muestra de 25,00 mL de $Mn^{2+}(aq)$. ¿Cuál es la $[Mn^{2+}]$ en la muestra?

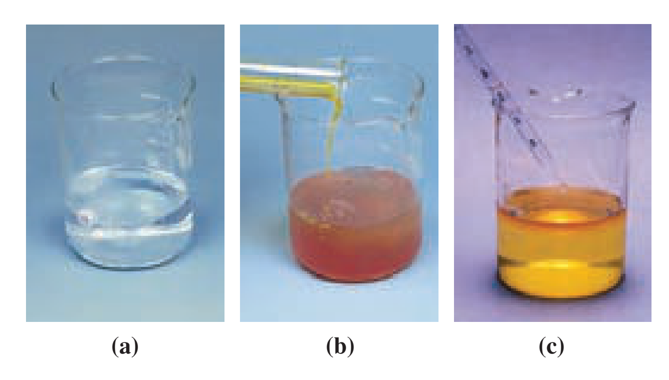
67. La valoración en medio ácido de 5,00 mL de una disolución saturada de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, requiere 25,8 mL de $KMnO_4$ 0,02140 M. ¿Qué masa de $Na_2C_2O_4$, expresada en gramos, habrá en 1,00 L de esta disolución saturada?

$$C_2O_4^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2(g)\ \text{(sin ajustar)}$$

68. *Véase* el Ejemplo de recapitulación. En el tratamiento de $1{,}00 \times 10^2$ L de una disolución de agua residual que tiene una concentración 0,0126 M de CrO_4^{2-}
(a) ¿cuántos gramos de $Cr(OH)_3(s)$ precipitarían?
(b) ¿cuántos gramos de $Na_2S_2O_4$ se consumirían?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

69. Escriba ecuaciones iónicas netas para las reacciones mostradas en las fotos. **(a)** El metal sodio reacciona con agua produciendo hidrógeno. **(b)** Se añade un exceso de cloruro de hierro(III)(aq) a la disolución de **(a)**. **(c)** Se recoge el precipitado de **(b)** y se trata con un exceso de $HCl(aq)$.



(a) **(b)** **(c)**

70. A continuación se indican algunos procedimientos de laboratorio utilizados para preparar pequeñas cantidades de productos químicos. Escriba una ecuación ajustada para cada uno de ellos.
(a) Preparación de $H_2S(g)$: se calienta $HCl(aq)$ con $FeS(s)$.
(b) Preparación de $Cl_2(g)$: se calienta $HCl(aq)$ con $MnO_2(s)$; $MnCl_2(aq)$ y $H_2O(l)$ son los otros productos.
(c) Preparación de $N_2(g)$: reaccionan en disolución acuosa Br_2 y NH_3; el otro producto es NH_4Br.
(d) Preparación de ácido cloroso: se trata una suspensión acuosa de clorito de bario sólido con $H_2SO_4(aq)$ diluido.

71. Cuando se añade $CaCl_2(aq)$ concentrado a $Na_2HPO_4(aq)$ se forma un precipitado blanco que tiene 38,7 por ciento en masa de Ca. Escriba una ecuación iónica neta que represente la reación que probablemente tiene lugar.

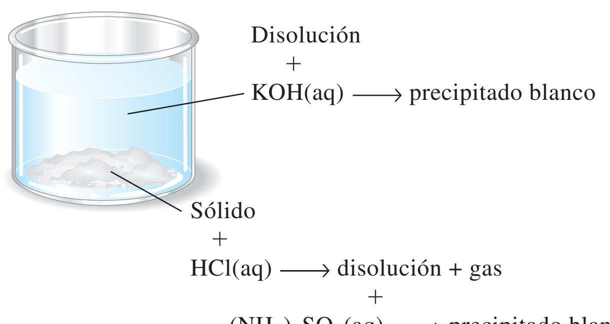
72. Se tiene una disolución de $Ba(OH)_2$ 0,0250 M y el siguiente material de laboratorio: pipetas de 1,00; 5,00; 10,00; 25,00 y 50,00 mL y matraces aforados de 100,0; 250,0; 500,0 y 1000,0 mL. Indique como utilizaría este material para preparar una disolución en la que $[OH^-] = 0{,}0100$ M.

73. El hidróxido de sodio utilizado para preparar las disoluciones estándar de $NaOH(aq)$ usadas en valoraciones ácido-base está siempre contaminado con carbonato de sodio. **(a)** Explique por qué, excepto en los trabajos más precisos, la presencia de este carbonato de sodio generalmente apenas afecta a los resultados que se obtienen cuando, por ejemplo, se utiliza $NaOH(aq)$ para valorar $HCl(aq)$. **(b)** Por otra parte, demuestre que si el Na_2CO_3 es más del 1 a 2 por ciento del soluto en $NaOH(aq)$, el carbonato de sodio afecta a los resultados de la valoración.

74. Se analiza el contenido en magnesio de una muestra de 110,520 g de agua mineral. El Mg^{2+} de la muestra se precipita como $MgNH_4PO_4$ y este precipitado se transforma en $Mg_2P_2O_7$, con un peso de 0,0549 g. Exprese en partes por millón (es decir, en gramos de Mg por millón de gramos de H_2O) la cantidad de magnesio que hay en la muestra.

75. ¿Qué volumen de $CaCl_2$ 0,248 M se debe añadir a 335 mL de KCl 0,186 M para obtener una disolución con una concentración 0,250 M de Cl^-? Supóngase que los volúmenes de las disoluciones son aditivos.

76. Un sólido blanco desconocido está formado por dos compuestos que tienen cationes distintos. Como se sugiere en la figura este sólido es parcialmente soluble en agua. La disolución se trata con NaOH(aq) y se obtiene un precipitado blanco. La parte del sólido original que es insoluble en agua se disuelve en HCl(aq) desprendiéndose un gas. La disolución resultante se trata con $(NH_4)_2SO_4$(aq) y se obtiene un precipitado blanco. **(a)** ¿Es posible que alguno de los siguientes cationes esté presente en la mezcla desconocida? Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Na^+ o NH_4^+. Justifique su respuesta. **(b)** ¿Qué compuestos pueden estar la mezcla desconocida? (es decir, ¿qué aniones pueden estar presentes?)



77. Ajuste las siguientes reacciones redox en medio ácido.
(a) $IBr + BrO_3^- + H+ \longrightarrow IO_3^- + Br^- + H_2O$;
(b) $C_2H_5NO3 + Sn \longrightarrow NH_2OH + CH_3CH_2OH + Sn^{2+}$;
(c) $As_2S_3 + NO_3^- \longrightarrow H_3AsO_4 + S + NO$;
(d) $H_5IO_6 + I_2 \longrightarrow IO_3^- + H^+ + H_2O$;
(e) $S_2F_2 + H_2O \longrightarrow S_8 + H_2S_4O_6 + HF$.

78. Ajuste las siguientes reacciones redox en medio básico.
(a) $Fe_2S_3 + H_2O + O_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + S$;
(b) $O_2^- + H_2O \longrightarrow OH^- + O_2$;
(c) $CrI_3 + H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + IO_4^-$;
(d) $Ag + CN^- + O_2 + OH^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + H_2O$;
(e) $B_2Cl_4 + OH^- \longrightarrow BO_2^- + Cl^- + H_2O + H_2$.

79. Un método de obtener fosfina, PH_3, a partir de fósforo elemental, P_4, requiere el calentamiento de P_4 con H_2O. Otro producto es el ácido fosfórico, H_3PO_4. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

80. El hierro (Fe), se obtiene de rocas que se extraen a cielo abierto y se trituran. El proceso de separar el mineral de la roca molida produce una gran cantidad de desechos sólidos que se llaman *relaves*, y que se almacenan en zonas cerca de las minas. Estos desechos suponen un riesgo medioambiental porque contienen sulfuros como la pirita (FeS_2) que se oxidan al aire, produciendo iones metálicos y iones H^+ que pueden llegar a las aguas superficiales o subterráneas. La oxidación del FeS_2 a Fe^{3+} se produce por la ecuación química (sin ajustar) siguiente:

$$FeS_2(s) + O_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \quad \text{(sin ajustar)}$$

Por tanto, la oxidación de la pirita produce iones Fe^{3+} y H^+ que pueden contaminar las aguas, acidificándolas. Para prevenir esa acidificación, se añade a los relaves piedra caliza que neutraliza los iones H^+:

$$CaCO_3(s) + 2\,H+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) Ajuste la ecuación de la reacción del FeS_2 con O_2. [*Sugerencia*: comience con las semiecuaciones: $FeS_2(s) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ y $O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$]
(b) ¿Cuál es la mínima cantidad de necesaria por kg de relave, si este contiene un 3 por ciento de S en masa? Supóngase que todo el azufre está en forma de FeS_2.

81. Se analiza el contenido en ácido sulfúrico de una muestra de ácido de batería. Una muestra de 1,00 mL pesa 1,239 g. Esta muestra se diluye hasta 250,00 mL y 10,00 mL de este ácido diluido necesitan 32,44 mL de $Ba(OH)_2$ 0,00498 M para su valoración. ¿Cuál es el porcentaje en masa de H_2SO_4 en el ácido de la batería? (Supóngase que tienen lugar la ionización y neutralización completas del H_2SO_4.)

82. Un trozo de mármol (suponga que es $CaCO_3$ puro) reacciona con 2,00 L de HCl 2,52 M. Después de disolverse el mármol, se extrae una muestra de 10,00 mL del HCl(aq) restante, se añade un poco de agua y se valora con 24,87 mL de NaOH 0,9987 M. ¿Qué masa tenía el trozo de mármol? Discuta la precisión de este método, es decir, ¿con cuántas cifras significativas se puede dar el resultado?

83. La siguiente reacción puede utilizarse en el laboratorio como procedimiento para preparar cantidades pequeñas de Cl_2(g). Si se hace reaccionar una muestra de 62,6 g que tiene 98,5 por ciento en masa de $K_2Cr_2O_7$ con 325 mL de HCl(aq) de densidad 1,15 g/mL y 30,1 por ciento en masa de HCl, ¿cuántos gramos de Cl_2(g) se obtendrán?

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Cl^- \longrightarrow Cr^{3+} + H_2O + Cl_2(g) \quad \text{(sin ajustar)}$$

84. *Veáse* el Ejemplo 5.10. Suponga que el $KMnO_4$(aq) que se describe en el ejemplo fue estandarizado por reacción con As_2O_3 en vez de hierro. Si se hubiese utilizado en la valoración una muestra de 0,1304 g que tiene 99,96 por ciento en masa de As_2O_3, ¿cuántos mililitros de $KMnO_4$(aq) habrían sido necesarios?

$$As_2O_3 + MnO_4^- + H^+ + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + Mn^{2+} \quad \text{(sin ajustar)}$$

85. Un método nuevo que está siendo desarrollado para el tratamiento de aguas utiliza dióxido de cloro en vez de cloro. Un procedimiento para obtener ClO_2 consiste en hacer pasar Cl_2(g) a través de una disolución concentrada de clorito de sodio. Los únicos reactivos son Cl_2(g) y clorito de sodio; y ClO_2(g) y NaCl(aq) son los únicos productos. Si la reacción tiene un rendimiento de 97 por ciento, ¿qué masa de ClO_2 se produce por galón de $NaClO_2$(aq) 2,0 M tratado por este procedimiento? (1 galón = 3,785 L.)

86. El principio activo de un tipo de suplemento dietético es el carbonato de calcio. Se añade una tableta de este suplemento, de 1,245 g, a 50,00 mL de disolución 0,5000 M de HCl, y se deja que reaccione. El exceso de HCl(aq) requiere 40,20 mL de NaOH 0,2184 M para valorarlo hasta el punto de equivalencia. ¿Cuál es el contenido en calcio de la tableta? Exprese el resultado en mg de Ca^{2+}.

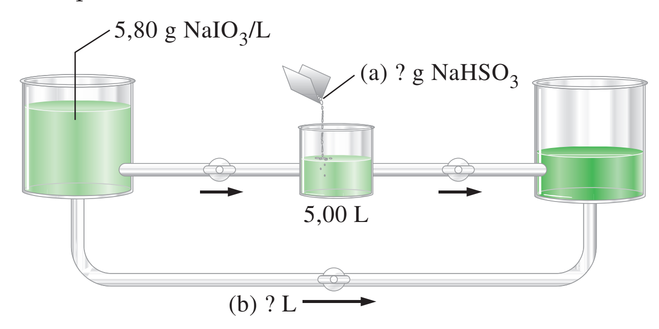
87. Para valorar hasta el punto de equivalencia una muestra de 0,4324 g de una mezcla de hidróxido de potasio e hidróxido de litio son necesarios 28,28 mL de HCl 0,3520 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de hidróxido de litio?

88. El nitrato de Chile es una fuente natural de $NaNO_3$ y también contiene $NaIO_3$. El $NaIO_3$ puede utilizarse como ma-

teria prima de yodo. El yodo se obtiene a partir del yodato de sodio por un proceso de dos etapas en medio ácido:

$$IO_3^-(aq) + HSO_3^-(aq) \longrightarrow I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad \text{(sin ajustar)}$$
$$I^-(aq) + IO_3^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + H_2O(l) \quad \text{(sin ajustar)}$$

En la figura a continuación, una muestra de 5,00 mL de disolución de $NaIO_3$(aq) que contiene 5,80 g/L de $NaIO_3$ se trata con la cantidad estequiométrica de $NaHSO_3$ (sin exceso de ningún reactivo). Entonces se añade a la mezcla de reacción otra cantidad adicional de $NaIO_3$(aq) para producir la segunda reacción. **(a)** ¿Cuántos gramos de $NaHSO_3$ hacen falta en la primera etapa? **(b)** ¿Qué volumen adicional de la disolución de partida debe añadirse en la segunda etapa?



89. Los principios activos de un antiácido son el hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$ y el hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$. Una muestra de $5{,}00 \times 10^2$ mg de los principios activos se disuelve en 50,0 mL de HCl 0,500 M. La disolución resultante, todavía ácida, requiere 16,5 mL de NaOH 0,377 M para ser neutralizada. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $Al(OH)_3$ y $Mg(OH)_2$ en la muestra?

90. Un compuesto contiene solamente Fe y O. Una muestra de 0,2729 g este compuesto se disuelve en 50 mL de disolución ácida concentrada, reduciendo todo el hierro a iones Fe^{2+}. La disolución resultante se diluye hasta 100 mL y se valora con una disolución 0,01621 M de $KMnO_4$. La ecuación química, sin ajustar, para la reacción es:

$$MnO^{4-}(aq) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) \quad \text{(sin ajustar)}$$

En la valoración se gastaron 42,17 mL de disolución de $KMnO_4$ hasta alcanzar el punto final. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

91. El warfarin, $C_{19}H_{16}O_4$, es el principio activo de algunos anticoagulantes. La cantidad de warfarin en una muestra se determinó de la manera siguiente. Se trató una muestra de 13,96 g con una disolución alcalina de I_2 para convertir el $C_{19}H_{16}O_4$ en CHI_3. Este tratamiento da un mol de CHI_3 por cada mol de $C_{19}H_{16}O_4$ presente en la muestra. El yodo del CHI_3 se precipita como AgI(s) por tratamiento con exceso de $AgNO_3$(aq):

$$CHI_3(aq) + 3\,AgNO_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 3\,AgI(s) + 3\,HNO_3(aq) + CO(g)$$

Si se obtienen 0,1386 g de AgI sólido, ¿cuál es el porcentaje en masa de warfarin en la muestra analizada?

92. El refino tradicional del cobre empieza con el tostado del mineral (CuS) con oxígeno. Desafortunadamente, el proceso produce una gran cantidad de SO_2(g) que es contaminante y uno de principales responsables de la lluvia ácida. Un proceso alternativo es tratar el mineral con HNO_3(aq), que disuelve el CuS sin generar SO_2. La ecuación química sin ajustar, para la reacción es:

$$CuS(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + NO(g) + HSO_4^-(aq) \quad \text{(sin ajustar)}$$

¿Qué volumen de disolución de ácido nítrico concentrado se requiere por kg de CuS? Suponga que la disolución de ácido nítrico concentrado es 70 por ciento en masa de HNO_3 y tiene una densidad de 1,40 g/mL.

93. El fósforo es esencial para el crecimiento de las plantas, pero un exceso de fósforo puede ser catastrófico para los ecosistemas acuosos. El exceso de fósforo hace que las algas proliferen a velocidad explosiva y roban el oxígeno al resto del ecosistema. Las plantas de tratamiento de aguas deben de controlar el fósforo antes de verter sus aguas a ríos o lagos, porque pueden contener cantidades significativas de $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}. (Los detergentes son el principal responsable del fósforo en las aguas residuales, porque suelen contener Na_2HPO_4). Una forma de eliminar el $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} de las aguas es tratarlas con cal, CaO, que produce iones Ca^{2+} y OH^- en el agua. Los iones OH^- convierten a los iones $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} en iones PO_4^{3-} y finalmente, los iones Ca^{2+}, OH^- y PO_4^{3-} se combinan para formar el precipitado $Ca_5(PO_4)_3OH(s)$.
(a) Escriba las ecuaciones químicas ajustadas para las cuatro reacciones descritas en el proceso.
[*Sugerencia*: los reactivos son CaO y H_2O; $H_2PO_4^-$ y OH^-; HPO_4^{2-} y OH^-; Ca^{2+}, OH^- y PO_4^{3-}].
(b) ¿Cuántos kilogramos de CaO hacen falta para eliminar el fósforo de $1{,}00 \times 10^4$ L de agua contaminada, si el agua contiene 10,0 mg de fósforo por litro?

Ejercicios de autoevaluación

94. El ciclopentadienuro de sodio, NaC_5H_5, es un agente reductor muy empleado en los laboratorios de química, pero su utilización plantea un problema: el NaC_5H_5 está contaminado con tetrahidrofurano (THF), C_4H_8O, que es el disolvente empleado en su obtención. El THF está en forma de $NaC_5H_5 \cdot (THF)_x$, y generalmente, es necesario saber con exactitud la cantidad de $NaC_5H_5 \cdot (THF)_x$ que hay. Para ello se hace reaccionar una pequeña cantidad de $NaC_5H_5 \cdot (THF)_x$ con agua,

$$NaC_5H_5 \cdot (C_4H_8O)_x + H_2O \longrightarrow NaOH(aq) + C_5H_5{-}H + x\,C_4H_8O$$

y a continuación se valora el NaOH(aq) con un ácido estándar. A partir de los datos que se dan a continuación, determine el valor de x en la fórmula $NaC_5H_5 \cdot (THF)_x$.

	Ensayo 1	Ensayo 2
Masa de $NaC_5H_5 \cdot (THF)_x$	0,242 g	0,199 g
Volumen de HCl, 0,1001 M, necesario para valorar el NaOH(aq)	14,92 mL	11,99 mL

95. El manganeso se obtiene del mineral pirolusita, una forma impura del dióxido de manganeso. Para analizar el conte-

nido de MnO_2 en una pirolusita se utiliza el siguiente procedimiento: se trata una muestra de 0,533 g con 1,651 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2\ H_2O$) en medio ácido. A continuación de esta reacción, el exceso de ácido oxálico se valora con 30,06 mL de $KMnO_4$(aq) 0,1000 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de MnO_2 en el mineral?

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2 \quad \text{(sin ajustar)}$$
$$H_2C_2O_4 + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2 \quad \text{(sin ajustar)}$$

96. El método Kjeldahl se utiliza en química agrícola para determinar el porcentaje de proteínas en los productos naturales. El método se basa en convertir todo el nitrógeno de las proteínas en amoníaco y después valorar el amoníaco. El porcentaje de nitrógeno en la muestra se calcula a partir del amoníaco producido. Curiosamente, la mayor parte de las moléculas de proteínas en los seres vivos, contienen el 16% de nitrógeno.

Una muestra de carne, de 1,250 g se calienta con ácido sulfúrico concentrado y un catalizador, para convertir todo el nitrógeno de la carne en $(NH_4)_2SO_4$. Después se añade un exceso de NaOH(aq) a la mezcla, que se calienta para expulsar el NH_3(g). Todo el nitrógeno de la muestra se encuentra en el NH_3(g), que se absorbe y neutraliza en 50,00 mL de H_2SO_4(aq) diluido. El exceso de H_2SO_4(aq) requiere 32,24 mL de NaOH, 0,4498 M, para su valoración. Otra muestra de 25,00 mL del H_2SO_4(aq) diluido requiere 22,24 mL de NaOH, 0,4498 M, para su valoración. ¿Cuál es el porcentaje de proteínas en la carne?

97. El contenido de alcohol en sangre se suele dar en porcentaje masa-volumen, es decir, 0,10 g de CH_3CH_2OH en 100 mL de sangre se dice que es un 0,10 por ciento. La estimación del contenido de alcohol en sangre se hace a través de los muchos analizadores de aliento que hay en el mercado como el patentado por R.F. Borkenstein en 1958. La química de este analizador se describe por la siguiente reacción de oxidación reducción, en medio ácido:

$$\underset{\text{alcohol etílico}}{CH_3CH_2OH(g)} + \underset{\text{(amarillo-naranja)}}{Cr_2O_7^{2-}(aq)} \longrightarrow CH_3COOH(aq) + \underset{\text{(verde)}}{Cr^{3+}(aq)} \quad \text{(sin ajustar)}$$

El analizador contiene dos ampollas, cada una de ellas contiene 0,75 mg de $K_2Cr_2O_7$ disuelto en 3 mL de H_2SO_4(aq) de concentración 9 mol/L. Una de las ampollas se usa como referencia. Cuando una persona exhala su aliento por el tubo del analizador, el aliento se dirige a una de las ampollas y el alcohol etílico del aliento transforma el $Cr_2O_7^{2-}$ en Cr^{3+}. El instrumento compara los colores de las disoluciones de las dos ampollas para estimar el contenido de alcohol y lo traduce a las unidades deseadas. Esta conversión se basa en suponer que 2100 mL de aire exhalado de los pulmones, contienen la misma cantidad de alcohol que 1 mL de sangre. Con estas suposiciones, calcule la molaridad del $K_2Cr_2O_7$ en las ampollas, antes y después de exhalar 0,500 L de aire una persona con 0,05 por ciento de alcohol en sangre.

98. En este problema se describe otro método de ajuste de las ecuaciones de reacciones de oxidación-reducción. Es similar al método descrito en las Tablas 5.5 y 5.6, pero hace más hincapié en los estados de oxidación, (en el método de las Tablas 5.5 y 5.6 no es obligatorio asignar los estados de oxidación). Los estados de oxidación sirven no solo para seguir la pista a los electrones sino también para predecir propiedades químicas. El método se resume en la tabla siguiente:

El método tiene dos ventajas. La primera es que se aplica a reacciones en medio básico y ácido de la misma manera, ajustando las cargas con OH^- (medio básico) o H^+ (medio ácido). La segunda es que el método es algo más eficiente que el anterior, porque se ajusta solo una vez las cargas y solo una vez los átomos de O e H. En el otro método nos concentramos en las semiecuaciones por separado y eso obliga a justar dos veces las cargas y dos veces los átomos de O e H. Utilice este nuevo método para ajustar las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción:

(a) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Cl_2(g)$ (medio ácido)

(b) $C_2O_4^{2-}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq) + MnO_2(s)$ (medio básico)

Método de ajuste de ecuaciones para reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar tanto en medio ácido como en medio básico

1. Asignar los estados de oxidación a cada elemento en la reacción e identificar la especie que se oxida y la que se reduce.
2. Escribir por separado, las ecuaciones, sin ajustar, de las semirreacciones de oxidación y de reducción.
3. Ajustar por separado, las semiecuaciones en este orden:
   - Primero con respecto al elemento que se oxida o reduce.
   - Después añadir electrones a un lado o al otro contando los electrones producidos (oxidación) o consumidos (reducción).
4. Combinar las semirreacciones algebraicamente, de forma que se cancelen los electrones.
5. Ajustar la carga neta añadiendo OH^- (medio básico) o H^+ (medio ácido).
6. Ajustar los átomos de O y H añadiendo H_2O.
7. Comprobar que la ecuación está ajustada con respecto a cada átomo y con respecto a las cargas.

Ejercicios de autoevaluación

99. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** $\rightleftharpoons$ **(b)** [ ]; **(c)** ion espectador; **(d)** un ácido débil.

100. Defina brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** método de la semirreacción para el ajuste de ecuaciones redox; **(b)** reacción de desproporción o dismutación; **(c)** valoración; **(d)** estandarización de una disolución.

101. Explique las distinciones importantes entre cada pareja de términos : **(a)** electrolito fuerte y ácido fuerte; **(b)** agen-

te oxidante y agente reductor; **(c)** reacción de neutralización y reacción de precipitación; **(d)** semirreacción y reacción neta.

102. La cantidad de iones hidroxilo en 0,300 L de disolución 0,0050 M de $Ba(OH)_2$ es: **(a)** 0,0015 mol; **(b)** 0,0030 mol; **(c)** 0,0050 mol; **(d)** 0,010 mol.

103. ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene la mayor $[H^+]$? **(a)** HCl 0,10 M; **(b)** NH_3 0,10 M; **(c)** CH_3COOH 0,15 M; **(d)** H_2SO_4 0,10 M.

104. Para precipitar Zn^{2+} de una disolución de $Zn(NO_3)_2(aq)$, se debe añadir: **(a)** NH_4Cl; **(b)** $MgBr_2$; **(c)** K_2CO_3; **(d)** $(NH_4)_2SO_4$.

105. ¿Cuál de los siguientes sólidos reacciona con HCl(aq) diluido produciendo un gas? **(a)** $BaSO_3$; **(b)** ZnO; **(c)** NaBr; **(d)** Na_2SO_4.

106. ¿Cuál es la ecuación iónica neta para la reacción que tiene lugar al añadir una disolución acuosa de KI a una disolución acuosa de $Pb(NO_3)_2$?

107. Cuando una disolución acuosa de carbonato de sodio, Na_2CO_3, se trata con ácido clorhídrico diluido, HCl, el producto es cloruro de sodio, agua y dióxido de carbono gas. ¿Cuál es la ecuación iónica neta para esta reacción?

108. Describa la síntesis de cada uno de los siguientes compuestos iónicos partiendo de disoluciones de sales de sodio y de sales nitrato. Escriba la ecuación iónica neta para cada síntesis.
(a) $Zn_3(PO_4)_2$;
(b) $Cu(OH)_2$;
(c) $NiCO_3$.

109. Considere la siguiente reacción redox:

$$4\,NO(g) + 3\,O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq)$$

(a) ¿Qué especie se oxida?
(b) ¿Qué especie se reduce?
(c) ¿Qué especie es el agente oxidante?
(d) ¿Qué especie es el agente reductor?
(e) ¿Qué especie gana electrones?
(f) ¿Qué especie pierde electrones?

110. En la ecuación:

$$?\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow ?\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

los coeficientes que faltan: **(a)** ambos son 2; **(b)** ambos son 4; **(c)** pueden tener cualquier valor siempre que coincidan; **(d)** deben determinarse experimentalmente.

111. ¿Cuál es la razón *a:b* más simple cuando la siguiente ecuación está bien ajustada?

$$a\,ClO^-(aq) + b\,I_2(aq) \xrightarrow[\text{ácido}]{\text{medio}} c\,Cl^-(aq) + d\,IO_3^-(aq)$$

(a) 2:5; **(b)** 5:2; **(c)** 1:5; **(d)** 5:1; **(e)** 2:3.

112. En la semirreacción en la que el NpO_2^+ se transforma en Np^{4+}, el número de electrones que deben aparecer en la semiecuación es: **(a)** 1; **(b)** 2; **(c)** 3; **(d)** 4.

113. Clasifique cada una de las siguientes afirmaciones como verdadero o falso.
(a) El cloruro de bario, $BaCl_2$, en disolución acuosa es un electrolito débil.
(b) En la reacción: $H^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + OH^-(aq)$, el agua actúa a la vez, como un ácido y como un agente oxidante?
(c) Cuando se trata una disolución acuosa de carbonato de sodio, $Na_2CO_3(aq)$ con exceso de ácido clorhídrico, HCl(aq) se forma un precipitado.
(d) El ácido fluorhídrico, HF, en agua, es un ácido fuerte.
(e) Una disolución acuosa 0,010 M de $Mg(NO_3)_2$ es mejor conductor de la electricidad que una disolución acuosa 0,010 M de $NaNO_3$.

114. ¿Cuáles de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción?
(a) $H_2CO_3(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$;
(b) $2\,Li(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,LiOH(aq) + H_2(g)$;
(c) $4\,Ag(s) + PtCl_4(aq) \longrightarrow 4\,AgCl(s) + Pt(s)$;
(d) $2\,HClO_4(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ca(ClO_4)_2(aq)$.

115. De forma similar a la Figura 5.4(c), pero usando las fórmulas: HAc, Ac^- y H_3O^+, represente más exactamente la disolución de $CH_3COOH(aq)$ cuya ionización es el 5 por ciento de la ionización completa.

116. El Apéndice E describe una ayuda al estudio llamada mapa conceptual. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual que ilustre los diferentes conceptos introducidos en las Secciones 5.4, 5.5 y 5.6.

6

Gases

CONTENIDO

Los globos de aire caliente han intrigado a los seres humanos desde hace más de doscientos años, época en que se establecieron las leyes elementales de los gases, que son el fundamento de su funcionamiento.

Un neumático de bicicleta no debe inflarse excesivamente, un bote de aerosol no debe arrojarse a un incinerador y tampoco debe buscarse una fuga de gas con una llama encendida. En todos los casos hay peligro de explosión. Estas y otras muchas observaciones sobre los gases pueden explicarse con los conceptos que se estudian en este capítulo. Por ejemplo, el comportamiento del neumático de la bicicleta y del bote de aerosol están basados en las relaciones existentes entre las variables presión, temperatura, volumen y cantidad de un gas. Otros ejemplos del comportamiento de los gases pueden ser el del globo lleno de helio o de aire caliente que se eleva en el aire y el gas dióxido de carbono que se evapora de un bloque de hielo seco y cae hacia el suelo. La capacidad de elevación de los globos llenos con gases más ligeros que el aire se explica casi por completo, si se conocen las densidades de los gases y su variación con las masas molares, la temperatura y la presión. La predicción de las distancias que pueden recorrer las moléculas de un gas y de las velocidades con que se mueven en el seno del aire, requiere saber algo acerca del fenómeno de la difusión.

Para tener una descripción cuantitativa del comportamiento de los gases, utilizaremos algunas leyes elementales de los gases y una expresión general denominada *ecuación del gas ideal*. Para explicar estas leyes, utilizaremos una teoría conocida como la teoría cinético-molecular de los gases. Las ideas que se introducen en este capítulo amplían la discusión de la estequiometría de la reacción de los capítulos anteriores y crean las bases para el capítulo siguiente de Termo-

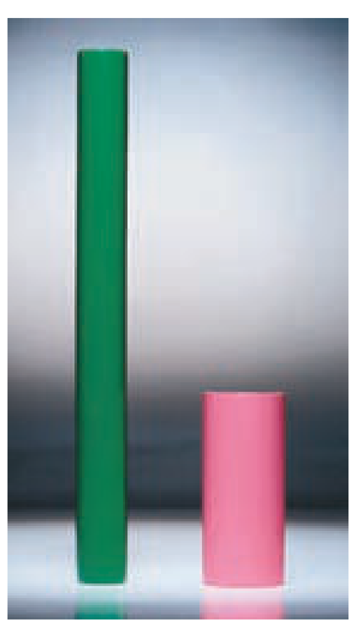
◀ FIGURA 6.1
Estados gaseosos de tres halógenos (grupo 17)
El gas amarillo verdoso es $Cl_2(g)$; el gas rojo pardusco es $Br_2(g)$, situado sobre una pequeña porción de bromo líquido; el gas violeta es $I_2(g)$, en contacto con yodo sólido de color negro grisáceo. La mayor parte de los gases comunes como H_2, O_2, N_2, CO y CO_2, son incoloros.

química. Las relaciones de los gases con otros estados de la materia, líquidos y sólidos, se discuten en el Capítulo 12.

6.1 Propiedades de los gases: presión del gas

Hay varias características de los gases que son familiares a todo el mundo. Los gases se expanden hasta llenar y adoptar las formas de los recipientes que los contienen. Los gases se difunden unos en otros y se mezclan en todas las proporciones. No podemos ver las partículas individuales de un gas, aunque podemos apreciar si la masa de gas tiene color (Figura 6.1). Algunos gases son combustibles como el hidrógeno y el metano, mientras que otros son químicamente inertes, como el helio y el neón.

Hay cuatro propiedades que determinan el comportamiento físico de un gas: la cantidad de gas (en moles) y su volumen, temperatura y presión. Si conocemos los valores de tres cualesquiera de estas propiedades, podemos generalmente calcular el valor de la cuarta, utilizando una ecuación matemática llamada *ecuación de estado*, como veremos más adelante en el capítulo. Hasta cierto punto, ya hemos estudiado las propiedades de cantidad, volumen y temperatura, pero necesitamos estudiar el concepto de presión.



▲ FIGURA 6.2
Ilustación de la presión ejercida por un sólido
Los dos cilindros tienen la misma masa y ejercen la misma fuerza sobre la superficie en que se apoyan ($F = g \times m$). Sin embargo, el cilindro alto y delgado tiene un área de contacto más pequeña y ejerce una presión mayor ($P = F/A$).

Concepto de presión

Un globo se expande cuando se lo infla con aire, pero ¿qué es lo que mantiene al globo en su forma inflada? Una hipótesis aceptable es que las moléculas de un gas están en movimiento constante, chocando frecuentemente unas con otras y con las paredes de sus recipientes. En sus colisiones, las moléculas del gas ejercen una fuerza sobre las paredes del recipiente. Esta fuerza mantiene al globo inflado. Sin embargo, no es fácil medir la fuerza total ejercida por el gas. En vez de pensar en esta fuerza total, vamos a considerar la presión del gas. La **presión** se define como una fuerza por unidad de área, es decir, una fuerza dividida por el área sobre la que se distribuye la fuerza. La Figura 6.2 ilustra la presión ejercida por el sólido.

En unidades SI, la unidad de fuerza es el *newton* (N) que es la fuerza, *F*, necesaria para producir una aceleración de 1 metro por segundo en cada segundo (1 m s^{-2}) en una masa de 1 kg, es decir, 1 N = 1 kg m s^{-2} La fuerza correspondiente por unidad de área, la presión, se expresa en en unidades de N/m^2. Una presión de un newton por metro cuadrado se define como un **pascal (Pa).** Por tanto, una presión en pascales viene dada por

$$P\,(\text{Pa}) = \frac{F\,(\text{N})}{A\,(\text{m}^2)} \tag{6.1}$$

Un pascal es una unidad de presión bastante pequeña y por ello, se utiliza más frecuentemente el **kilopascal (kPa)**. La unidad de presión pascal se llama así en honor de Blaise Pascal (1623-1662), que estudió la presión y su trasmisión a través de los fluidos, la base de la hidráulica moderna.

◀ Si no ha seguido un curso de física, consulte en el Apéndice B el significado de fuerza y trabajo.

▲ FIGURA 6.3
Concepto de presión de un líquido
Todos los vasos comunicantes de la figura se llenan hasta la misma altura. En consecuencia, las presiones del líquido son las mismas a pesar de las diferencias de forma y volumen de los vasos.

Presión de un líquido

Como no es fácil medir la fuerza total ejercida por las moléculas del gas, también es difícil aplicar la Ecuación (6.1) a los gases. La presión de un gas se mide de forma indirecta, comparándola con la presión de un líquido. La Figura 6.3 ilustra el concepto de la presión de un líquido y sugiere que ésta depende solamente de la altura de la columna del líquido y de su densidad. Para confirmar esta proposición, considere un líquido con densidad d, que se encuentra en un cilindro cuya base tiene un área A y alcanza una altura h.

Ahora considere estos hechos. (1) El peso es una fuerza, y el peso (W) y la masa (m) son proporcionales: $W = g \times m$. (2) La masa de un líquido es el producto de su volumen y su densidad: $m = V \times d$. (2) El volumen del cilindro es el producto de su altura por el área de su base: $V = h \times A$. Utilice estas ideas para obtener la ecuación:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{W}{A} = \frac{g \times m}{A} = \frac{g \times V \times d}{A} = \frac{g \times h \times \cancel{A} \times d}{\cancel{A}} = g \times h \times d \qquad \textbf{(6.2)}$$

Así que, como g es una constante, l*a presión del líquido es directamente proporcional a la densidad del líquido y a la altura de la columna del líquido*.

Presión barométrica

En 1643, Evangelista Torricelli construyó el dispositivo representado en la Figura 6.4 para medir la presión ejercida por la atmósfera. Este dispositivo se llama **barómetro**.

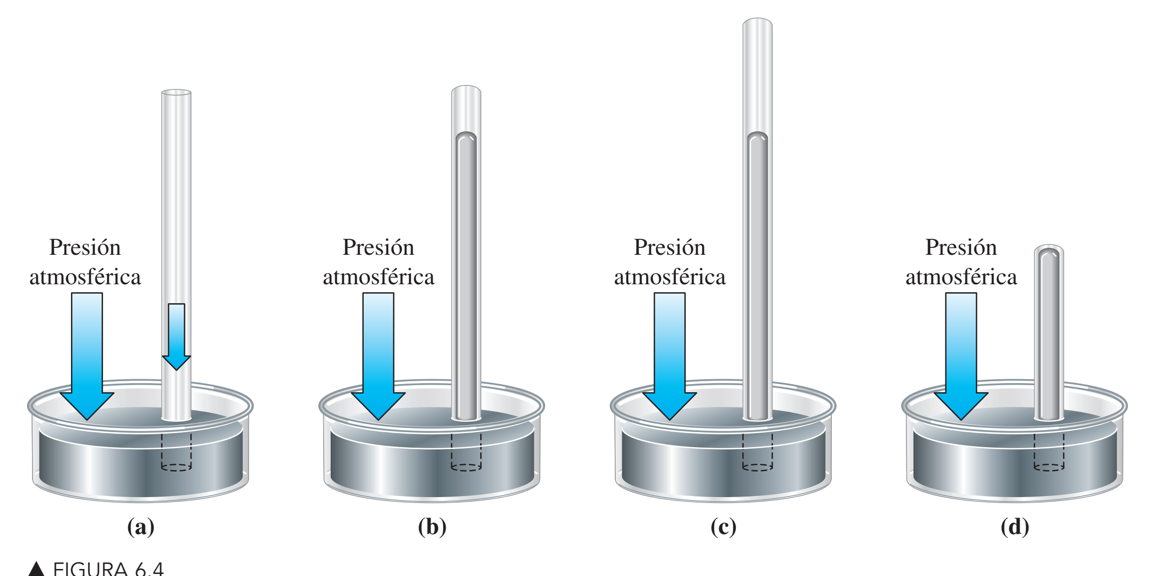
Si colocamos verticalmente un tubo de vidrio abierto por sus dos extremos en un recipiente con mercurio (*véase* la Figura 6.4a), los niveles del mercurio dentro y fuera del tubo coinciden. Para que aparezca la situación de la Figura 6.4b, cerramos el tubo por un extremo, lo llenamos con Hg(l), invertimos el tubo tapando el extremo abierto y lo colocamos verticalmente en el recipiente con Hg(l). Entonces destapamos el extremo inferior en el seno del mercurio. El nivel del mercurio en el tubo desciende hasta una altura determinada y permanece en este nivel. Algo mantiene al mercurio a una altura mayor dentro del tubo que fuera. Algunos intentaron explicar este fenómeno en función de las fuerzas existentes dentro del tubo, pero Torricelli comprendió que estas fuerzas se originaban fuera del tubo.

Cuando el tubo tiene su extremo abierto (Figura 6.4a), la atmósfera ejerce la misma presión sobre la superficie del mercurio, tanto fuera como dentro del tubo. Los niveles del líquido son coincidentes. Dentro del tubo con el extremo cerrado (Figura 6.4b), no hay aire por encima del mercurio (solo trazas de vapor de mercurio). La atmósfera ejerce una fuerza sobre la superficie del mercurio en la parte exterior el recipiente que se transmite a través del líquido, haciendo que suba una columna de mercurio. Esta columna ejerce una presión hacia abajo que depende de su altura y de la densidad del Hg(l). Para una cierta altura, se igualan la presión en la base de la columna de mercurio y la de la atmósfera. De esta forma, la columna se mantiene.

La altura del mercurio en un barómetro proporciona una medida de la llamada **presión barométrica**. Las presiones barométricas se expresan en una unidad llamada **milímetro de mercurio (mmHg)**, que se define como la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm (exactamente) de altura cuando la densidad del mercurio es 13,5951 g/cm^3(0 °C) y la aceleración de la gravedad, g, es igual a 9,80655 m/s^2. Obsérvese que esta unidad de presión supone unos valores específicos de la densidad del mercurio y de la aceleración de la gravedad. Esto es porque la densidad del Hg(l) depende de la temperatura y g depende de la posición sobre la Tierra (*véase* la Sección 1.4). La presión ejercida por la atmósfera equivale, normalmente, a una columna de mercurio de 760 mm de alto y por tanto, la presión atmosférica es 760 mmHg. Usemos la Ecuación (6.2) para calcular la presión ejercida por una columna de mercurio de, exactamente, 760 mm de alto cuando la densidad del mercurio es $d = 13{,}5951\ g/cm^3 = 1{,}35951 \times 10^4\ kg/m^3$ y $g = 9{,}80655\ m/s^2$.

► En este cálculo se escriben las unidades de d y g en kg m^{-3} y m s^{-2}, respectivamente, en lugar de kg/m^3 y m/s^2. Debe acostumbrarse a ambas formas de unidades derivadas, exponentes negativos o barra (/) de fracción. Por ejemplo, la unidad kg m^{-1} s^{-2}, puede escribirse también, kg/(m s^2).

$$P = (9{,}80665\ m\ s^{-2})(0{,}760000\ m)(1.35951\ 10^4\ k\text{-}g\ m^{-3})$$
$$= 1{,}01325\ 105\ kg\ m^{-1}\ s^{-2}$$



▲ FIGURA 6.4
Medida de la presión atmosférica utilizando un barómetro de mercurio
Las flechas representan la presión ejercida por la atmósfera. **(a)** Los niveles del mercurio líquido son iguales dentro y fuera del tubo con el extremo abierto. **(b)** En el tubo cerrado por un extremo, se mantiene una columna de mercurio de 760 mm de altura, sea cual sea la altura del tubo, **(c)** mientras sea más largo de 760 mm. **(d)** Si el tubo cerrado es más corto que 760 mm, la columna de mercurio llena por completo el tubo. En los tubos cerrados por un extremo, en (b) y (c), la zona encima de la columna de mercurio está libre de aire y contiene solamente trazas de vapor de mercurio.

La unidad que aparece en este cálculo, kg m^{-1} s^{-2} , es la unidad SI para la presión y como se ha dicho, se denomina pascal (Pa). Una presión de exactamente 101 325 Pa o 101,325 kPa, tiene un significado especial porque en el sistema SI, **una atmósfera estándar (atm)** se define como 101 325 Pa o 101,325 kPa. Otra unidad de presión frecuente es el **torr**, cuyo símbolo es **Torr**, que se estableció en honor de Torricelli, y se define exactamente como 1/760 de una atmósfera estándar. La siguiente expresión muestra la relación entre las dos unidades.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \approx 760 \text{ mmHg} \qquad \textbf{(6.3)}$$

Como se indica, las unidades torr y milímetro de mercurio no son exactamente iguales. Esto es porque 760 Torr son *exactamente* 101,325 kPa pero 760 mmHg son solo *aproximadamente* igual a 101,325 kPa (con seis o siete cifras significativas). La diferencia entre un torr y un milímetro de mercurio es demasiado pequeña para tenerla en cuenta, salvo en trabajos de mucha precisión. Por tanto, en esta obra se considerarán indistintamente.

El mercurio es un líquido relativamente raro, caro y venenoso. ¿Por qué no utilizamos agua en el barómetro? Como se verá en el Ejemplo 6.1, la dificultad es la gran longitud de tubo que haría falta. Mientras que la presión atmosférica puede medirse con un barómetro de mercurio de un metro de longitud, un barómetro de agua precisaría un tubo tan alto como una casa de tres pisos.

Cuando bebemos un líquido con una pajita, al inhalar reducimos la presión de aire encima del líquido que está dentro de la pajita. La presión atmosférica sobre el líquido de fuera de la pajita empuja el líquido hacia arriba, a nuestra boca. Las antiguas bombas manuales para bombear agua en zonas rurales, trabajaban con el mismo principio. El resultado del Ejemplo 6.1 indica que incluso si se extrae todo el aire de la tubería, la presión atmosférica externa no podrá subir el agua más de 10 m. Una bomba de succión es solo efectiva para pozos poco profundos. Para extraer agua de un pozo profundo, hace falta una bomba mecánica. La fuerza que empuja el agua hacia arri-

EJEMPLO 6.1 Comparación de las presiones de un líquido.

¿Cuál es la altura de una columna de agua que ejerce la misma presión que una columna de mercurio con una altura de 76,0 cm (760 mm)?

Planteamiento

La Ecuación (6.2) muestra que, para una presión de líquido, la altura de la columna es inversamente proporcional a la densidad del líquido manométrico. Cuanto menor sea la densidad, mayor será la altura de la columna. El mercurio es 13,6 veces más denso que el agua (13,6 g/cm^3 frente a 1,00 g/cm^3). Para que una columna de agua y otra de mercurio ejerzan la misma presión, la altura de la columna de agua debe de ser 13,6 veces la altura de la de mercurio.

Resolución

Aunque ya se ha razonado la respuesta, se llega a la misma conclusión aplicando dos veces la Ecuación (6.2) e igualando las dos presiones. La Ecuación (6.2) se puede usar para describir la presión de una columna de mercurio de altura conocida, y la presión de una columna de de agua de altura desconocida. Después se igualan ambas presiones.

$$\text{Presión de la columna Hg} = g \times h_{Hg} \times d_{Hg} = g \times 76{,}0\ \text{cm} \times 13{,}6\ \text{g/cm}^3$$

$$\text{Presión de la columna de } H_2O = g \times h_{H_2O} \times d_{H_2O} = g \times h_{H_2O} \times 1{,}00\ \text{g/cm}^3$$

$$\cancel{g} \times h_{H_2O} \times 1.00\ \text{g/cm}^3 = \cancel{g} \times 76{,}0\ \text{cm} \times 13{,}6\ \text{g/cm}^3$$

$$h_{H_2O} = 76{,}0\ \text{cm} \times \frac{13{,}6\ \text{g/cm}^3}{1{,}00\ \text{g cm}^3} = 1{,}03 \times 10^3\ \text{cm} = 10{,}3\ \text{m}$$

Conclusión

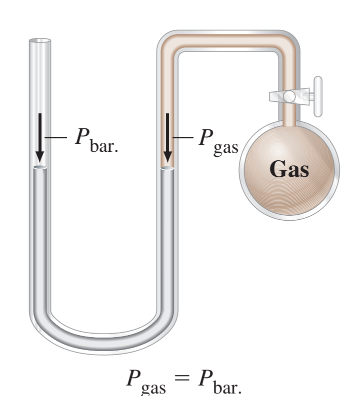
Podemos interpretar la Ecuación (6.2) de otra manera. Para una columna de líquido de altura conocida, cuanto mayor sea la densidad del líquido, mayor será la presión ejercida por la columna de líquido. Una columna de mercurio de 760 mm de alto, ejercerá una presión 13,6 veces mayor que una columna de agua de 760 mm de alto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un barómetro se llena con dietilenglicol ($d = 1{,}118\ g/cm^3$). La altura del líquido resulta ser 9,25 m. ¿Cuál es la presión barométrica (atmosférica) expresada en milimetros de mercurio?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un barómetro se llena con trietilenglicol. Cuando la presión atmosférica es de 757 mmHg, la altura del líquido resulta ser 9,14 m. ¿Cuál es la densidad del trietilenglicol?

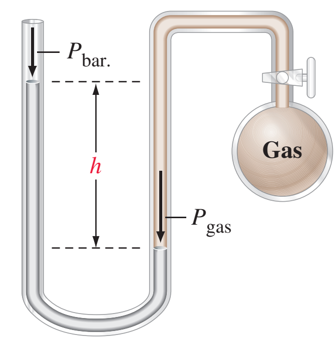
6.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Explique el funcionamiento de un sifón de agua y su relación con una bomba de succión.



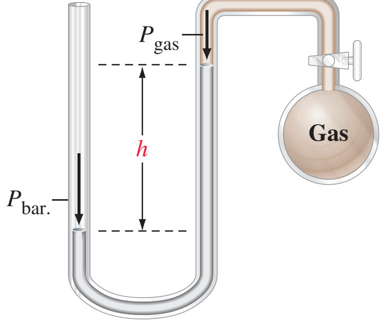
$P_{gas} = P_{bar.}$

(a) Presión del gas igual a la presión barométrica.



$P_{gas} = P_{bar.} + \Delta P$
($\Delta P = g \times h \times d > 0$)

(b) Presión del gas mayor que la presión barométrica.



$P_{gas} = P_{bar.} + \Delta P$
($\Delta P = -g \times h \times d < 0$)

(c) Presión del gas menor que la presión barométrica.

▲ FIGURA 6.5
Medida de la presión de un gas utilizando un manómetro abierto
En esta figura y en el Ejemplo 6.2, se describen las relaciones posibles entre la presión barométrica y la presión del gas que se desea medir. Si P_{gas} y P_{bar} se expresan en mmHg, entonces, ΔP es numéricamente igual a la altura h, expresada en milímetros.

EJEMPLO 6.2 Utilización de un manómetro para medir la presión de un gas.

¿Cuál es la presión del gas P_{gas}, si las condiciones en la Figura 6.5c son: el manómetro está lleno con mercurio líquido ($d = 13,6\ g/cm^3$); la presión barométrica es de 748,2 mmHg; la diferencia entre los niveles del mercurio es 8,6 mmHg?

Planteamiento

Debemos decidir qué presión es mayor: la barométrica o la del gas. En la Figura 6.5(c) la presión barométrica obliga al mercurio a desplazarse hacia el tubo conectado al gas. La presión barométrica es mayor que la presión del gas. Entonces, $\Delta P = P_{gas} - P_{bar.} < 0$

Resolución

La presión del gas es menor que la presión barométrica. Por tanto, para obtener la presión del gas debemos sustraer 8,6 mmHg a la presión barométrica.

$$P_{gas} = P_{bar} + \Delta P = 748,2\ mmHg - 8,6\ mmHg = 739,6\ mmHg$$

Conclusión

Como todas las presiones se expresan en milímetros de mercurio, la diferencia de presiones (ΔP) es numéricamente igual a la diferencia de los niveles de mercurio. Por tanto, la densidad del mercurio no interviene en el cálculo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Suponga que el nivel del mercurio en el Ejemplo 6.2 es 7,8 mm más alto en la rama abierta a la atmósfera que en la rama cerrada. ¿Cuál sería el valor de P_{gas}?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Suponga que P_{bar} y P_{gas} son las que se indican en el Ejemplo 6.2, pero el manómetro se llena con glicerina líquida ($d = 1,26\ g/cm^3$) en vez de mercurio. ¿Cuál sería la diferencia entre los dos niveles del líquido?

ba en la bomba mecánica es mayor que la fuerza de la atmósfera empujando el agua hacia abajo.

Manómetros

Aunque un barómetro de mercurio es indispensable para medir la presión de la atmósfera, rara vez podemos utilizarlo como único instrumento para medir las presiones de otros gases. La dificultad reside en la colocación del barómetro dentro del recipiente del gas cuya presión deseamos medir. Sin embargo, podemos comparar la presión del gas y la presión barométrica con un **manómetro**. La Figura 6.5 ilustra el principio en que se basa un manómetro abierto. Siempre que la presión del gas que se está midiendo y la presión atmosférica (barométrica) sean iguales, las alturas de las columnas del mercurio en las dos ramas del manómetro serán iguales. La diferencia de alturas de las dos ramas implica una diferencia entre la presión del gas y la presión barométrica.

Resumen de las unidades de presión

En la Tabla 6.1 aparecen varias unidades utilizadas para expresar la presión. En el texto emplearemos prioritariamente las tres primeras (mostradas en rojo), aunque no sean parte del sistema SI. La atmósfera es una unidad útil porque los volúmenes de gases se suelen medir a la presión atmosférica existente. La presión atmosférica suele estar próxima a 1 atm o 760 Torr. Las unidades mostradas en azul son las recomendadas en el sistema SI.

Las unidades mostradas en negro en la Tabla 6.1 se basan en la unidad **bar**. Un bar es 100 veces mayor que un kilopascal. La presión atmosférica está próxima a 1 bar. Los meteorólogos utilizan la unidad *milibar*.

Aunque se puede elegir libremente entre las unidades de presión de la Tabla 6.1, cuando se hacen cálculos de gases aparecen situaciones que requieren unidades SI. Esto es lo que sucede en el Ejemplo 6.3.

TABLA 6.1 Unidades de presión más frecuentes

Atmósfera	atm	
Milímetro de mercurio	mmHg	1 atm ≃ 760 mmHg
Torr	Torr	= 760 Torr
Pascal	Pa	= 101 325 Pa
Kilopascal	kPa	= 101,325 kPa
Bar	bar	= 1,01325 bar
Millibar	mbar	= 1013,25 mbar

EJEMPLO 6.3 Utilización de las unidades de presión del sistema SI

El cilindro rojo de la Figura 6.2 tiene un diámetro de 4,10 cm y una masa de 1,000 kg. ¿Cuál es la presión, expresada en Torr que ejerce el cilindro sobre la superficie en que se apoya ?

Planteamiento

Debemos aplicar la Ecuación (6.2). Es conveniente utilizar unidades SI y obtener una presión en unidades SI (Pa) y después convertirla a las unidades solicitadas (Torr).

Resolución

La expresión (6.1) define la presión como fuerza dividida por un área.

$$P = \frac{F}{A}$$

La fuerza ejercida por el cilindro es su peso.

$$F = W = m \times g$$

La masa es 1,000 kg y g (aceleración de la gravedad) es 9,81 m s^{-2}. El producto de estas dos magnitudes es la fuerza en newtons.

$$F = m \times g = 1{,}000 \text{ kg} \times 9{,}81 \text{ m s}^{-2} = 9{,}81 \text{ N}$$

La fuerza es ejercida sobre el área de contacto entre el cilindro y la superficie donde se apoya. El área del círculo se calcula con el radio del cilindro expresado en metros; la mitad de su diámetro, 4,10 cm.

$$A = \pi r^2 = 3{,}1416 \times \left(2{,}05 \text{ cm} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right)^2 = 1{,}32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

La fuerza dividida por el área (en metros cuadrados) nos da la presión en pascales.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{9{,}81 \text{ N}}{1{,}32 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 7{,}43 \times 10^3 \text{ Pa}$$

La relación entre las unidades Torr y pascal (Tabla 6.1) se utiliza para la conversión final.

$$P = 7{,}43 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{760 \text{ Torr}}{101.325 \text{ Pa}} = 55{,}7 \text{ Torr}$$

Conclusión

Es difícil decir a simple vista, si el resultado es razonable. Para comprobar el resultado pensemos en una columna cilíndrica de mercurio de 55,7 mm de alto y con 4,10 cm de diámetro. Esta columna también ejerce una presión de 55,7 Torr = 55,7 mmHg. El volumen del mercurio en esta columna es $V = \pi r^2 h = \pi \times (2{,}05 \text{ cm})^2 \times 5{,}57$ cm = 73,5 cm^3. La densidad del mercurio es 13,6 g/cm^3 (*véase* el apartado de Presión barométrica) y por tanto, la masa de la columna es 73,5 cm^3 × 13,6 g/cm^3 = 1,00 × 10^3 g = 1,00 kg. Esta es exactamente la masa del cilindro de acero.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El cilindro verde de la Figura 6.2 tiene un diámetro de 2,60 cm y una masa de 1,000 kg. ¿Cuál es la presión, expresada en Torr que ejerce el cilindro sobre la superficie en que se apoya ?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se desea incrementar la presión ejercida por el cilindro rojo de masa 1,000 kg del Ejemplo 6.3 hasta 100,0 mb colocando una pesa en su parte superior. ¿Que masa debe tener esta pesa? ¿Es necesario que el área de la sección de la pesa coincida con la del cilindro? Razone su respuesta.

6.2 Las leyes elementales de los gases

En esta sección estudiamos relaciones entre la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de gas. Concretamente veremos como dependen entre sí cada par de variables, cuando se mantienen constantes las dos restantes. En su conjunto nos referiremos a estas relaciones como leyes elementales de los gases. Estas leyes pueden utilizarse para re-

solver problemas, pero probablemente preferirá utilizar la ecuación que obtendremos en la siguiente sección: la ecuación de los gases ideales. Puede que la principal utilidad de las leyes elementales de los gases sea la consolidación del entendimiento cualitativo del comportamiento de los gases.

Ley de Boyle

En 1662, cuando trabajaba con aire, Robert Boyle descubrió la primera de las leyes elementales de los gases, la que ahora conocemos como **ley de Boyle**.

> Para una cierta cantidad de un gas a una temperatura constante, el volumen del gas es inversamente proporcional a su presión. **(6.4)**

Considere el gas de la Figura 6.6. El gas está contenido dentro de un cilindro que se cierra mediante un pistón «sin peso» que se mueve libremente. La presión del gas depende del peso total colocado encima del pistón. Este peso (una fuerza) dividido por el área del pistón, nos da la presión del gas. Si se duplica el peso colocado sobre el pistón, se duplica la presión del gas y el volumen del gas disminuye hasta hacerse la mitad del valor inicial. Si la presión del gas se triplica, el volumen disminuye hasta un tercio. Por otra parte, si la presión se reduce a la mitad el volumen se duplica, y así sucesivamente. Matemáticamente se puede expresar esta relación inversa entre presión y volumen como

$$P \propto \frac{1}{V} \qquad \text{o} \qquad PV = a \text{ (a constante)} \qquad \textbf{(6.5)}$$

Cuando se reemplaza el símbolo de proporcionalidad ($\propto$) por un signo igual y una constante de proporcionalidad, se ve que el producto de la presión y el volumen de una cantidad fija de gas, a una temperatura dada, es una constante (a). El valor de a depende de la cantidad de gas y de la temperatura. La curva de la Figura 6.6 corresponde a $PV = a$. La curva es una hipérbola.

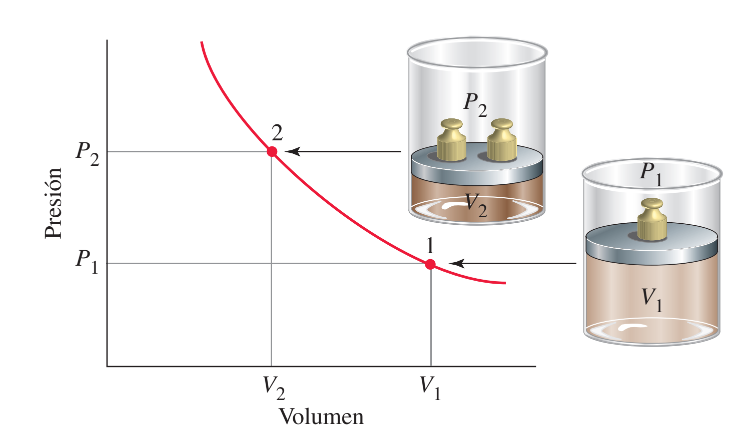
La ecuación $PV = a$, se puede utilizar para deducir otra ecuación útil cuando un gas sufre una transformación a temperatura constante. Si escribimos la Ecuación (6.5) para un estado inicial (i) y otro final (f), se obtiene $P_i V_i = a$ y $P_f V_f = a$. Como ambos productos PV son iguales al mismo valor de a, se obtiene:

$$P_i V_i = P_f V_f \qquad (n \text{ constante}, T \text{ constante})$$

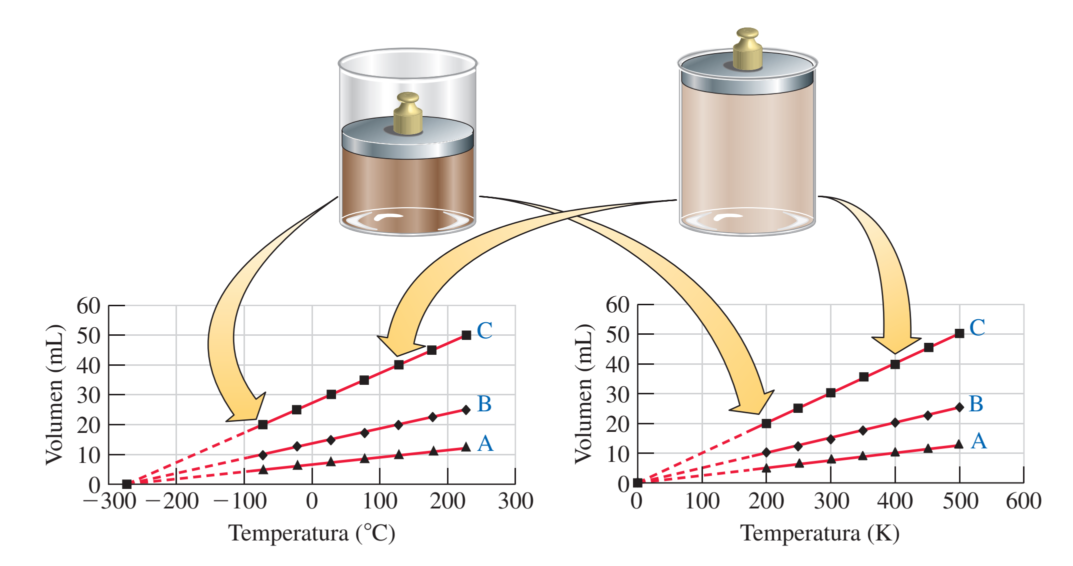
La ecuación anterior se usa para relacionar los cambios de presión y volumen.

6.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un cilindro de 50,0 L contiene gas nitrógeno a 21,5 atm de presión. El contenido del cilindro se vacía en un tanque, previamente evacuado, de volumen desconocido. Si la presión final en el tanque es 1,55 atm, ¿cuál será el volumen del tanque?
(a) (21,5/1,55) × 50,0 L; **(b)** (1,55/21,5) × 50,0 L; **(c)** 21,5/(1,55 × 50) L; **(d)** 1,55/(21,5 × 50) L.



▲ FIGURA 6.6
Relación entre el volumen y la presión de un gas. Ley de Boyle
Cuando se mantienen constantes la temperatura y la cantidad de un gas, el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión: si se duplica la presión del gas, el volumen se reduce hasta la mitad del valor inicial.



▲ FIGURA 6.7
Volumen de un gas en función de la temperatura
Representación del volumen frente a la temperatura en dos escalas diferentes, Celsius y Kelvin. Se han medido los volúmenes de tres gases (A, B y C) a 1 atm y 500 K. A medida que disminuye la temperatura, el volumen disminuye según la ley de Charles. Así por ejemplo, a 250 K (–23°C) el volumen del gas C es 25 mL, justo la mitad del original, 50 mL. Aunque la relación volumen-temperatura es lineal en ambas escalas de temperatura, Celsius y Kelvin, el volumen es directamente proporcional a la temperatura absoluta, solamente. Es decir, el volumen debe ser cero a la temperatura cero. Solo la escala Kelvin cumple con esta condición.

► Es justo decir que el cero absoluto de temperatura fue «descubierto» observando que una representación de V (o P) frente a T, para cualquier gas, extrapola a –273 °C para $V = 0$.

Ley de Charles

La relación entre el volumen y la temperatura del gas fue descubierta por el físico francés Jacques Charles en 1787 y, de manera independiente por Joseph Louis Gay-Lussac, que la publicó en 1802.

La Figura 6.7 muestra una cierta cantidad de gas encerrada en un cilindro. La presión se mantiene constante a 1 atm mientras que se modifica la temperatura. El volumen del gas aumenta cuando aumenta la temperatura o disminuye si la temperatura desciende. La relación es lineal. La Figura 6.7 muestra la dependencia lineal del volumen con la temperatura para tres gases con diferentes condiciones iniciales. Las líneas de la figura tienen un punto en común que es su intersección con el eje de la temperatura. Todos los volúmenes del gas alcanzan un valor cero a una misma temperatura, aunque difieren entre sí a otras temperaturas. La temperatura a la que este volumen de un gas hipotético se hace cero es el cero absoluto de temperatura*: –273,15 °C en la escala Celsius o 0 K en la escala **absoluta** o escala **Kelvin**. La relación entre la temperatura Kelvin, T, y la temperatura Celsius, t, viene dada por:

► Cuando se convierten °C en K, se aplica a la suma o diferencia la regla de las cifras significativas: las dos cifras significativas de 25 °C se convierten en tres, al sumarle 273,15, resultando 298 K. De la misma forma, 25,0 °C se convierte en 298,2 K (25,0 + 273,15 = 298,15 que se redondea 298,2).

$$T\,(\mathrm{K}) = t\,(^\circ\mathrm{C}) + 273{,}15 \qquad \textbf{(6.6)}$$

El gráfico de la derecha en la Figura 6.7 demuestra que desde el volumen cero a 0 K, el volumen del gas es directamente proporcional a la temperatura Kelvin. El enunciado de la **ley de Charles** que se da a continuación, resume la relación entre el volumen y la temperatura.

> El volumen de una cantidad fija de un gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura (absoluta) Kelvin. **(6.7)**

► Las ideas de Charles sobre el efecto de la temperatura en el volumen de un gas estuvieron probablemente influenciadas por su pasión por los globos de aire caliente, una moda a finales del siglo dieciocho.

---

* Todos los gases se condensan a líquidos o sólidos antes de que su temperatura se acerque al cero absoluto. Por otra parte, cuando hablamos del volumen de un gas queremos decir el volumen libre que hay entre las moléculas, y no el volumen de las moléculas en sí mismas. Es decir, el gas al que nos referimos es un gas *hipotético*, es un gas cuyas moléculas tienen masa pero no volumen y que no se condensa a un líquido o sólido.

Expresada en términos matemáticos, la ley de Charles es

$$V \propto T \qquad \text{o} \qquad V = bT \text{ (donde } b \text{ es una constante)} \tag{6.8}$$

El valor de la constante b depende de la cantidad de gas y de la presión y *no* depende del gas que se considere.

A partir de la Ecuación (6.7) o de la (6.8), vemos que si se duplica la temperatura Kelvin de un gas, su volumen se duplica. Si se reduce la temperatura Kelvin a la mitad (por ejemplo de 300 a 150 K), el volumen se reduce a la mitad, y así sucesivamente.

La Ecuación (6.8) puede utilizarse para deducir una ecuación para las transformaciones a presión constante. Aplicando la Ecuación (6.8) dos veces, una para el estado inical (i) y otra para el estafo final (f), se obtiene: $(V_i/T_i) = b$ y $(V_f/T_f) = b$ Como ambos cocientes (V/T) son iguales al mismo valor de b, se obtiene:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \qquad (n \text{ constante, } P \text{ constante})$$

La ecuación anterior se utiliza para relacionar los cambios de volumen y de temperatura.

▲ Charles experimentó con el primer globo de hidrógeno, parecido al mostrado en la foto, aunque más pequeño. También inventó la mayor parte de los modernos globos aerostáticos, incluyendo la cesta y la válvula para liberar el gas.

6.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un globo se infla hasta un volumen de 2,50 L dentro de una casa que se mantiene a 24 °C. Después se saca al exterior en un frío día de invierno. Si la temperatura exterior es −25 °C, ¿cuál será el volumen del globo en el exterior? Supóngase que la cantidad de aire en el globo y su presión, permanecen constantes.
(a) (248/297) × 2,50 L; **(b)** 297/248 × 2,50 L; **(c)** 248/(297 × 2,50) L; **(d)** 297/(248 × 2,50) L.

6.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Doblando la temperatura de un gas de 100 K a 200 K, se duplica el volumen del gas. ¿Se puede esperar un comportamiento similar al doblar la temperatura desde 100 °C a 200 °C? Explíquelo.

Condiciones estándar de temperatura y presión

Como las propiedades del gas dependen de la temperatura y la presión resulta útil escoger condiciones estándar de temperatura y presión, que puedan utilizarse para comparar unos gases con otros. La temperatura estándar para los gases se toma como 0 °C = 273,15 K y la presión estándar como 1 bar = 100 kPa = 10^5 Pa. Las **condiciones estándar de temperatura y presión** se abrevian como **STP**. Es importante resaltar que anteriormente las condiciones STP se definían de manera diferente, y algunos textos y químicos, aún las usan. La definición antigua, basada en la atmósfera, está desaconsejada. En este texto se utilizará la recomendación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC):

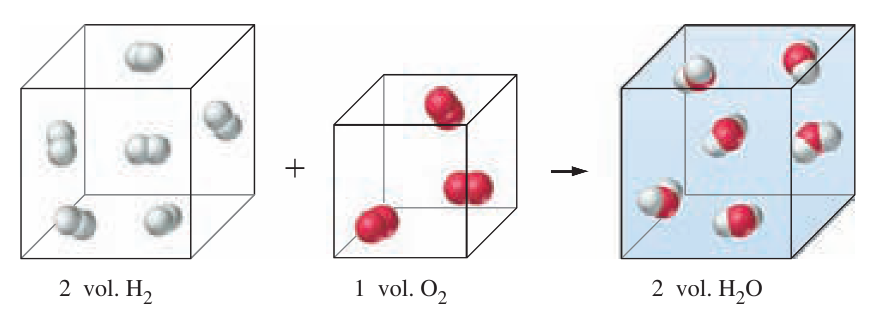
◀ Aunque la IUPAC recomienda que el *bar* sustituya a la *atmósfera* como estado estándar para la ley de los gases y los datos termodinámicos, se continúa utilizando la atmósfera.

Presión y temperatura estándar (STP):

0 °C y 1 bar = 10^5 Pa

Ley de Avogadro

En 1808, Gay-Lussac publicó que los gases reaccionan entre sí combinándose y obteniéndose volúmenes en proporción a números enteros pequeños. La explicación que se propuso era que volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de átomos. Dalton no estaba de acuerdo con esta explicación. Basándose en



▲ FIGURA 6.8
Formación de agua. Observación real e hipótesis de Avogadro
En la reacción 2 H_2(g) + 1 O_2(g) $\longrightarrow$ 2 H_2O(g) se necesitan la mitad de moléculas de O_2 que de H_2. Si volúmenes iguales de gases contienen números iguales de moléculas, el volumen de O_2(g) es la mitad del de H_2(g). La razón de combinación expresada en volúmenes es 2:1:2.

► La hipótesis de Avogadro y los enunciados que de ella se deducen son aplicables solamente a los gases. No hay relaciones similares para los líquidos o los sólidos.

la propuesta de Gay-Lussac, la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua sería: H(g) + O(g) $\longrightarrow$ HO(g), según lo cual los volúmenes combinados deberían de haber estado en la proporción 1:1:1, y no en la proporción 2:1:2, que era la observada.

En 1811, Amedeo Avogadro resolvió este dilema proponiendo no solamente la hipótesis «volúmenes iguales-números iguales» sino también que las moléculas de un gas pueden dividirse a la mitad cuando reaccionan. Utilizando la terminología moderna diríamos que las moléculas de O_2 se separan en átomos y después se combinan con moléculas de H_2 para formar moléculas de H_2O. De esta manera, solamente se necesita la mitad de volumen de oxígeno que de hidrógeno. Un esquema del razonamiento de Avogadro se da en la Figura 6.8.

La hipótesis de Avogadro de «volúmenes iguales-números iguales» puede enunciarse de dos maneras.

1. Volúmenes iguales de gases distintos, comparados en las mismas condiciones de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas.
2. Números iguales de moléculas de gases distintos, comparados en las mismas condiciones de temperatura y presión, ocupan volúmenes iguales.

A partir de la *hipótesis de Avogadro* se deduce otra relación, conocida como **ley de Avogadro**, cuyo enunciado es como sigue:

▲ **Amadeo Avogadro (1776-1856) un científico adelantado a su tiempo.**
La hipótesis de Avogadro y sus ramificaciones no fueron entendidas por sus contemporáneos, pero fueron publicadas por Stanislao Cannizzaro, 50 años más tarde.

> A una temperatura y presión dadas, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de gas. **(6.9)**

Si el número de moles de gas (n) se duplica, el volumen se duplica, y así sucesivamente. Expresado en términos matemáticos:

$$V \propto n \qquad \text{y} \qquad V = c \times n$$

La constante c, que es igual V/n, es el volumen de un mol de gas o volumen molar. Los volúmenes molares de los gases varían con la temperatura y la presión, pero los experimentos revelan que a la misma T y P, el volumen molar de todos los gases es aproximadamente igual. (En la Sección 6.9 se discutirá porqué no es esactamente el mismo). Los datos de la Tabla 6.2 muestran que el volumen molar a 0 °C y 1 atm es aproximadamente 22,414 L y 22,711 L en condiciones estándar. Resumiendo:

> 1 mol gas = 22,414 L (a 0 °C, 1 atm) = 22,711 L (en condiciones estándar) **(6.10)**

► En general, la relación entre la cantidad de gas y su volumen se ve mejor con la ecuación del gas ideal (Sección 6.3).

La Figura 6.9 le ayudará a visualizar 22,414 L de un gas.

TABLA 6.2 Densidades y volúmenes molares de gases

Gas	Masa molar, g mol^{-1}	Densidad (condiciones estándar), g L^{-1}	Volumen molar[a], L mol^{-1} (condiciones estándar)	(a 0 °C, 1 atm)
H_2	2,01588	$8{,}87104 \times 10^{-2}$	22,724	22,427
He	4,00260	0,17615	22,722	22,425
Gas ideal	–	–	22,711	22,414
N_2	28,0134	1,23404	22,701	22,404
CO	28,0101	1,23375	22,696	22,399
O_2	31,9988	1,41034	22,689	22,392
CH_4	16,0425	0,70808	22,656	22,360
NF_3	71,0019	3,14234	22,595	22,300
CO_2	44,0095	1,95096	22,558	22,263
N_2O	44,0128	1,95201	22,550	22,255
C_2H_6	30,0690	1,33740	22,483	22,189
NH_3	17,0352	0,76139	22,374	22,081
SF_6	146,0554	6,52800	22,374	22,081
C_3H_8	44,0956	1,98318	22,235	21,944
SO_2	64,064	2,89190	22,153	21,863

Las densidades son del *Chemistry WebBook* del National Institute of Standards and Technology (NIST) disponible on line en: http://webbook.nist.gov/chemistry/.

[a]El volumen molar es igual a la masa molar dividida por la densidad. El volumen molar a 0 °C y 1 atm se obtiene dividiendo el volumen molar en condiciones estándar por 1,01325.

6.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos, ¿cuál de las siguientes expresiones es igual al volumen final del gas si 20,0 g de O_2 se añaden a 40,0 g de O_2, a 0 °C y 1 atm, y la temperatura se cambia a 30 °C y la presión a 825 Torr?

(a) $\left(\frac{40{,}0}{20{,}0} \times \frac{1}{32{,}00} \times 22{,}4 \times \frac{760}{825} \times \frac{303}{273}\right)$ L

(b) $\left(\frac{20{,}0}{40{,}0} \times \frac{1}{32{,}00} \times 22{,}4 \times \frac{825}{760} \times \frac{273}{303}\right)$ L

(c) $\left(60{,}0 \times \frac{1}{32{,}00} \times 22{,}4 \times \frac{825}{760} \times \frac{303}{273}\right)$ L

(d) $\left(\frac{3}{2} \times 40{,}0 \times \frac{1}{32{,}00} \times 22{,}4 \times \frac{760}{825} \times \frac{303}{273}\right)$ L

(e) $\left(\frac{2}{3} \times 60{,}0 \times \frac{1}{32{,}00} \times 22{,}4 \times \frac{760}{825} \times \frac{303}{273}\right)$ L

◀ FIGURA 6.9
Visualización del volumen molar de un gas
El cubo de madera de 28,2 cm de lado tiene el mismo volumen que un mol gas a 0 °C y 1 atm: 22,414 L. En cambio, los volúmenes de la pelotas son: baloncesto, 7,5 L; futbol, 6,0 L; rugby, 4,4 L.

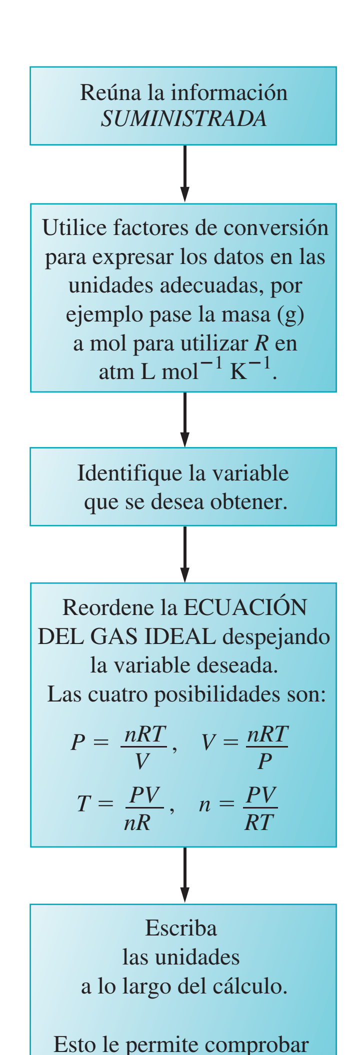
▶ La ecuación del gas ideal no se suele dar en los exámenes, por lo que hay que memorizarla. Sí se suelen dar los valores de la constante *R* que se incluyen en esta página. En realidad hay una sola *R*, pero como otras propiedades y constantes, se puede expresar en diferentes unidades.

6.3 Combinación de las leyes de los gases: ecuación del gas ideal y ecuación general de los gases

Cada una de las leyes elementales de los gases describe el efecto sobre el volumen del gas de la modificación de una variable mientras se mantienen constantes las otras dos.

1. La ley de Boyle describe el efecto de la presión $V \propto 1/P$.
2. La ley de Charles describe el efecto de la temperatura $V \propto T$.
3. La ley de Avogadro describe el efecto de la cantidad de gas $V \propto n$.

Estas tres leyes pueden combinarse en una única ecuación, **la ecuación del gas ideal**, que incluye las cuatro variables del gas: volumen, presión, temperatura y cantidad de gas.



▲ Aplicación de la ecuación de los gases ideales

Ecuación del gas ideal

De las tres leyes elementales de los gases se deduce que el volumen del gas debería ser *directamente* proporcional a la cantidad de gas, *directamente* proporcional a la temperatura Kelvin e *inversamente* proporcional a la presión, es decir

$$V \propto \frac{nT}{P} \quad \text{y} \quad V = \frac{RnT}{P}$$

$$PV = nRT \qquad \textbf{(6.11)}$$

Un gas cuyo comportamiento obedezca esta ecuación se denomina **gas ideal** o **gas perfecto**. Antes de utilizar la Ecuación (6.11) necesitamos un valor numérico para *R*, que se denomina **constante de los gases**. Las manera más sencilla de obtener este valor es sustituyendo el volumen molar de un gas ideal a 0 °C y 1 atm. Sin embargo, el valor de R dependerá de las unidades utilizada para expresar la presión y el volumen. Con un volumen molar de 22,4140 L y la presión en atmósferas se obtiene

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22{,}4140 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = 0{,}082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si utilizamos las unidades SI de m^3 para el volumen y Pa para la presión, se obtiene

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101.325 \text{ Pa} \times 2{,}24140 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = 8{,}3145 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Las unidades Pa m^3 mol^{-1} K^{-1} tienen también otro significado. El pascal tiene unidades de kg m^{-1} s^{-2}, de manera que las unidades m^3 Pa se transforman en kg m^2 s^{-2}, que es la unidad SI para la energía, el julio. Por tanto *R* tiene el valor:

$$R = 8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Utilizaremos este valor de *R* cuando estudiemos la energía implicada en la expansión y compresión de un gas.

La Tabla 6.3 muestra los valores de *R* que son más frecuentemente utilizados, y que aparecerán en los Ejemplos prácticos, en los Ejercicios de final del capítulo. En el margen de la página se muestra un diagrama con una estrategia general para aplicar la ecuación del gas ideal.

TABLA 6.3 Valores de *R* frecuentemente utilizados

0,082057 atm L mol^{-1} K^{-1}
0,083145 bar L K^{-1} mol^{-1}
8,3145 kPa L K^{-1} mol^{-1}
8,3145 Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}
8,3145 J mol^{-1} K^{-1}

Ecuación general de los gases

En los Ejemplos 6.4 y 6.5 se aplica la ecuación del gas ideal a un solo conjunto de condiciones (*P*, *V*, *n* y *T*). A veces se describe un gas de dos formas diferentes, es decir, con dos

EJEMPLO 6.4 Cálculo del volumen de un gas con la ecuación del gas ideal

¿Cuál es el volumen ocupado por 13,7 g de $Cl_2(g)$ a 45 °C y 745 mmHg?

Planteamiento

Esta es una aplicación bastante directa de la ecuación del gas ideal. Se conoce la cantidad de gas (en gramos), la presión (en mmHg) y la temperatura (en °C). Antes de aplicar la ecuación del gas ideal debemos expresar la cantidad en moles, la presión en atmósferas y la temperatura en Kelvin. Asegúrese de incluir las unidades en todos los cálculos, y que el resultado final tenga las unidades adecuadas.

Resolución

$$P = 745\ \text{mmHg} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mmHg}} = 0{,}980\ \text{atm}$$

$$V = ?$$

$$n = 13{,}7\ \text{g Cl}_2 \times \frac{1\ \text{mol Cl}_2}{70{,}91\ \text{g Cl}_2} = 0{,}193\ \text{mol Cl}_2$$

$$R = 0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$T = 45\ °\text{C} + 273 = 318\ \text{K}$$

Divida ambos lados de la ecuación del gas ideal por P y despeje V.

$$\frac{PV}{P} = \frac{nRT}{P} \quad \text{y} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0{,}193\ \text{mol} \times 0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 318\ \text{K}}{0{,}980\ \text{atm}} = 5{,}14\ \text{L}$$

Conclusión

Una forma de comprobar el resultado es confirmar que las unidades se cancelan adecuadamente. En efecto, las unidades se cancelan todas excepto L, la unidad de volumen. Recuerde que cuando se cancelan unidades, la unidad mol^{-1} es lo mismo que 1/mol. Así, $\text{mol} \times \text{mol}^{-1} = 1$ y $\text{K} \times \text{K}^{-1} = 1$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el volumen ocupado por 20,2 g de $NH_3(g)$ a −25 °C y 752 mmHg?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 13,7 g de Cl_2 está encerrada en un recipiente de 7,50 L ¿A qué temperatura ejercerá el gas una presión de 0,093 bar?

EJEMPLO 6.5 Cálculo de la presión de un gas con la ecuación del gas ideal

¿Cuál es la presión, en kilopascales, que ejercen $1{,}00 \times 10^{20}$ moléculas de N_2 confinadas en un volumen de 305 mL a 175 °C?

Planteamiento

Se conoce la cantidad de gas (en moléculas), el volumen (en mL) y la temperatura (en °C). Antes de utilizar la ecuación del gas ideal debemos expresar la cantidad en moles, el volumen en litros y la temperatura en kelvin. Escriba las unidades en todos los cálculos, y asegúrese que el resultado final tenga las unidades adecuadas.

Resolución

Como nos piden la presión en kilopascales, usaremos la ecuación del gas ideal con

$$R = 8{,}3145\ \text{Pa m}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

El primer paso es convertir las moléculas a moles de gas, n

$$n = 1{,}00 \times 10^{20}\ \text{moléculas N}_2 \times \frac{1\ \text{mol N}_2}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{moléculas N}_2} = 0{,}000166\ \text{mol N}_2$$

Después convierta los mililitros a litros, y luego a metros cúbicos (*véase* la Figura 1.9)

$$V = 305\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \times \frac{1\ \text{m}^3}{1000\ \text{L}} = 3{,}05 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$$

(continúa)

Exprese la temperatura del gas en la escala kelvin

$$T = 175\ °C + 273 = 448\ K$$

Escriba la ecuación del gas ideal en la forma $P = nRT/V$, y sustituya los datos

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0{,}000166\ mol \times 8{,}3145\ Pa\ m^3\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 448\ K}{3{,}05 \times 10^{-4}\ m^3} = 2{,}03 \times 10^3\ Pa$$

Convierta la presión a kilopascales

$$P = 2{,}03 \times 10^3\ Pa \times \frac{1\ kPa}{1000\ Pa} = 2{,}03\ kPa$$

Conclusión

Se observa de nuevo que después de cancelar las unidades en la expresión anterior, quedan solo las unidades deseadas, unidades de presión.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos moles de He(g) hay en un depósito de 5,00 L lleno de helio a 10,5 atm de presión y a 30,0 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántas moléculas de N_2 quedan en un sistema de ultra-alto vacío con un volumen de 3,45 m^3 cuando la presión se reduce a $6{,}67 \times 10^{-7}$ Pa a 25 °C?

conjuntos de condiciones. Entonces tenemos que utilizar la ecuación del gas ideal dos veces, para unas condiciones iniciales y para unas condiciones finales, es decir,

Condiciones iniciales (i)

$$P_iV_i = n_iRT_i$$

$$R = \frac{P_iV_i}{n_iT_i}$$

Condiciones finales (f)

$$P_fV_f = n_fRT_f$$

$$R = \frac{P_fV_f}{n_fT_f}$$

Estas dos expresiones son iguales entre sí porque cada una de ellas es igual a R.

$$\frac{P_iV_i}{n_iT_i} = \frac{P_fV_f}{n_fT_f} \qquad (6.12)$$

La Expresión (6.12) se llama **ecuación general de los gases**. La utilizamos a menudo cuando se mantienen constantes una o dos de las propiedades del gas y podemos simplificar la ecuación eliminando estas constantes. Por ejemplo, si una masa de gas constante se somete a cambios de temperatura, presión y volumen, n_i y n_f se cancelan porque son iguales, y se obtiene:

$$\frac{P_iV_i}{T_i} = \frac{P_fV_f}{T_f} \quad (n \text{ constante})$$

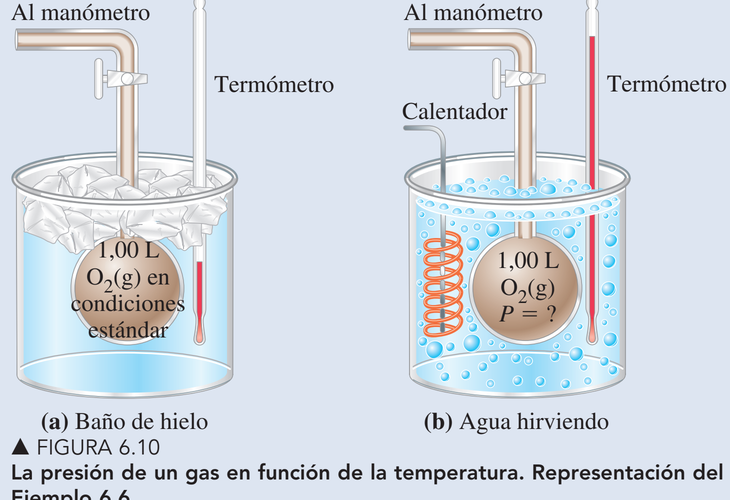
Esta ecuación se denomina a veces *ley combinada de los gases*. En el Ejemplo 6.6, se mantienen constantes tanto el volumen como la masa, en cuyo caso se establece una sencilla relación entre la presión y la temperatura del gas, conocida como *ley de Amontons*: la presión de una cantidad constante de gas confinada en un determinado volumen es directamente proporcional a la temperatura Kelvin.

Utilización de las leyes de los gases

Cuando un estudiante afronta un problema de gases, se suele preguntar qué ecuación de los gases se debe usar. Los problemas de leyes de gases suelen poder resolverse por más de un camino. Cuando un problema implica una comparación de dos gases o de dos estados (inicial y final) de un mismo gas, se puede utilizar la ecuación general de los gases, Ecuación (6.12) después de eliminar los términos n, P, T, V, que permanezcan constantes. En otro caso, utilice la ecuación de los gases ideales, Ecuación (6.11).

EJEMPLO 6.6 Utilización de la ecuación general de los gases

La representación de la Figura 6.10(a) se cambia por la de la Figura 6.10(b). ¿Cuál es la presión del gas en la Figura 6.10(b)?



▲ FIGURA 6.10
La presión de un gas en función de la temperatura. Representación del Ejemplo 6.6
El volumen y cantidad del gas se mantienen constantes. **(a)** 1,00 L de O_2 en condiciones estándar; **(b)** 1,00 L de O_2 a 100 °C.

Planteamiento

Identifique las magnitudes de la ecuación general de los gases que permanecen constantes. Cancele estas magnitudes y resuelva la ecuación resultante.

Resolución

En este caso se mantienen constantes la cantidad de O_2(g), ($n_i = n_f$) y el volumen ($V_i = V_i$).

$$\frac{P_i \cancel{V_i}}{\cancel{n_i} T_i} = \frac{P_f \cancel{V_f}}{\cancel{n_f} T_f} \quad \text{y} \quad \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad \text{y} \quad P_f = P_i \times \frac{T_f}{T_i}$$

Como $P_i = 1{,}00$ bar, $T_i = 273$ K y $T_f = 373$ K,

$$P_f = 1{,}00 \text{ bar} \times \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 1{,}37 \text{ bar}$$

Conclusión

Podemos basar nuestra comprobación en el conocimiento intuitivo de lo que sucede cuando se calienta un gas en un recipiente cerrado: la presión del gas aumenta (posiblemente hasta el punto de reventar el recipiente). Si por error se hubiese utilizado la relación de temperaturas 273 K/373 K, se hubiese obtenido una presión final inferior a 1,00 atm, un resultado imposible.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una muestra de 1,00 mL de N_2(g) a 36,2 °C y 2,14 atm se calienta hasta 37,8 °C y la presión se reduce hasta 1,02 atm ¿Qué volumen ocupa el gas a esta temperatura y presión?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Suponga que en la Figura 6.10 deseamos que la presión se mantenga constante en 1,00 bar cuando el O_2(g) se calienta hasta 100 °C. ¿Qué masa de O_2(g) debemos dejar salir del matraz?

6.4 Aplicaciones de la ecuación del gas ideal

Aunque la ecuación del gas ideal puede utilizarse siempre en la forma dada por la Ecuación (6.11), le resultará útil para algunas aplicaciones escribir la ecuación en una forma un poco distinta. En esta sección veremos dos de estas aplicaciones: la determinación de masas molares y de densidades de gases.

Determinación de la masa molar

Si conocemos el volumen ocupado por un gas a una cierta temperatura y presión, podemos despejar de la ecuación del gas ideal la cantidad de gas expresada en moles. Como el número de moles del gas (n) es igual a la masa del gas (m) dividida por la masa molar (M); si conocemos la masa y número de moles del gas, podemos despejar la masa molar, M, de la expresión $n = m/M$. Otra alternativa es hacer la sustitución $n = m/M$ directamente en la ecuación del gas ideal.

$$PV = \frac{mRT}{M} \qquad \textbf{(6.13)}$$

EJEMPLO 6.7 Determinación de una masa molar utilizando la ecuación del gas ideal

El propileno es un producto químico importante, que ocupa aproximadamente la novena posición entre los productos químicos más fabricados. Se utiliza en la síntesis de otros productos orgánicos y en la obtención de plásticos (polipropileno). Un recipiente de vidrio pesa 40,1305 g limpio, seco y hecho el vacío; 138,2410 g cuando se llena con agua a 25,0 °C (densidad del agua = 0,9970 g/mL); y 40,2959 g cuando se llena con gas propileno a 740,3 mmHg y 24,0 °C. ¿Cuál es la masa molar del propileno?

Planteamiento

Se dan la presión (en mmHg), la temperatura (en °C) y la información que nos permite determinar la cantidad del gas (en g) y el volumen del recipiente. Si se expresan estas magnitudes en kelvin, atmósferas, moles y litros, respectivamente, se puede utilizar la Ecuación (6.13) con $R = 0{,}08206$ atm L K^{-1} mol^{-1}, para calcular la masa molar del gas.

Resolución

Primero determine la masa de agua necesaria para llenar el recipiente.

$$\text{masa de agua para llenar el recipiente} = 138{,}2410 \text{ g} - 40{,}1305 \text{ g} = 98{,}1105 \text{ g}$$

Utilice la densidad del agua como factor de conversión para obtener el volumen de agua (volumen del recipiente)

$$\text{volumen del agua (volumen del recipiente)} = 98{,}1105 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mL } H_2O}{0{,}9970 \text{ g } H_2O} = 98{,}41 \text{ mL} = 0{,}09841 \text{ L}$$

La masa de gas es la diferencia entre peso del recipiente lleno con propileno y del recipiente vacío.

$$\text{masa del gas} = 40{,}2959 \text{ g} - 40{,}1305 \text{ g} = 0{,}1654 \text{ g}$$

Los valores de la temperatura y presión son datos.

$$T = 24{,}0 \text{ °C} + 273{,}15 = 297{,}2 \text{ K}$$

$$P = 740{,}3 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0{,}9741 \text{ atm}$$

Finalmente sustituimos en la Ecuación (6.13) reordenada.

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0{,}1654 \text{ g} \times 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 297{,}2 \text{ K}}{0{,}9741 \text{ atm} \times 0{,}09841 \text{ L}} = 42{,}08 \text{ g mol}^{-1}$$

Conclusión

Cancelando unidades quedan g y mol^{-1}. La unidad g mol^{-1} o g/mol es la unidad de la masa molar, la magnitud buscada. Se puede resolver el problema por otro camino. Sustituyamos la presión (0,9741 atm), la temperatura (297,2 K) y el volumen (0,009841 L) en la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles en la muestra de gas (0,003931 mol). Como la muestra contiene 0,003931 mol y tiene una masa de 0,165 g, la masa molar es 0,165 g/0,003931 mol = 42,0 g mol^{-1}. La ventaja de este enfoque es que solo utiliza la ecuación del gas ideal; no hay que deducir o memorizar la Ecuación (6.13).

EJEMPLO PRÁCTICO A: El mismo recipiente de vidrio del Ejemplo 6.7 se llena con un gas desconocido a 772 mmHg y 22,4 °C. El recipiente lleno con este gas pesa 40,4868 g. ¿Cuál es la masa molar del gas?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 1,27 g de un óxido de nitrógeno, que puede ser NO o N_2O, ocupa un volumen de 1,07 L a 25 °C y 737 mmHg. ¿De qué óxido se trata?

Utilizamos la Ecuación (6.13) para obtener una masa molar en el Ejemplo 6.7, pero observe que esta ecuación puede también utilizarse cuando se conozca la masa molar del gas y se desee obtener la masa de una determinada muestra de gas.

Considere ahora que deseamos determinar la fórmula de un hidrocarburo desconocido. Analizando los productos de la combustión podemos establecer la composición centesimal del hidrocarburo y, a partir de ella, determinar la fórmula empírica del hidrocarburo. El método del Ejemplo 6.7 nos proporciona una masa molar (g/mol), que es numéricamente igual a la masa molecular (u). Esta es toda la información que necesitamos para establecer la fórmula molecular verdadera del hidrocarburo (*veáse* el Ejercicio 96).

Densidades de los gases

Para determinar la densidad de un gas se puede empezar con la ecuación de la densidad $d = m/V$. A continuación se expresa la masa del gas como el producto del número de moles del gas por su masa molar: $m = n \times M$. Esto nos lleva a

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{n}{V} \times M$$

Ahora, utilizando la ecuación del gas ideal, podemos sustituir n/V por su equivalente, P/RT, obteniendo

$$d = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} \qquad \textbf{(6.14)}$$

La densidad de un gas en condiciones estándar puede calcularse fácilmente dividiendo su masa molar por el volumen molar (22,7 L/mol). Para el O_2(g) en condiciones estándar, por ejemplo, la densidad es 32,0 g/22,7 L = 1,41 g/L. En otras condiciones de temperatura y presión, podemos utilizar la Ecuación (6.14).

RECUERDE

que las densidades de los gases son mucho más pequeñas que las densidades de los sólidos y los líquidos y se expresan normalmente en gramos por *litro* en vez de gramos por *mililitro*.

EJEMPLO 6.8 Cálculo de la densidad de un gas utilizando la ecuación del gas ideal

¿Cuál es la densidad del gas oxígeno (O_2) a 298 K y 0,987 atm?

Planteamiento

El gas está identificado, por lo que se puede calcular su masa molar. Se conoce la temperatura en kelvin y la presión en atmósferas, luego puede aplicarse directamente la Ecuación (6.14), con $R = 0{,}08206$ atm L K^{-1} mol^{-1}.

Resolución

La masa molar del O_2 es 32,0 g mol^{-1}. Aplicando la Ecuación (6.14):

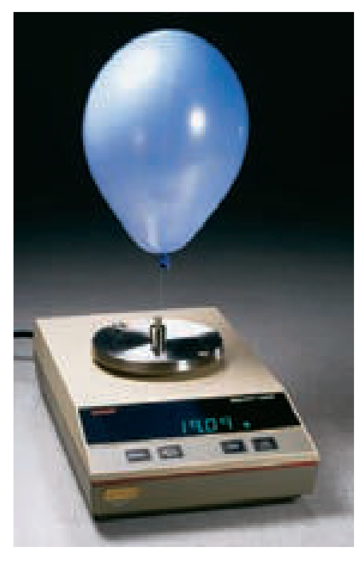
$$d = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} = \frac{32{,}00\ \text{g mol}^{-1} \times 0{,}987\ \text{atm}}{0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 1{,}29\ \text{g/L}$$

Conclusión

Se puede resolver este problema por otro camino. Para calcular la densidad de un gas a una cierta temperatura y presión, usaremos una muestra de 1,00 L de gas. La masa de 1,00 L es igual a la densidad en g/L. Para calcular la masa de la muestra de 1,00 L, usaremos la ecuación del gas ideal para calcular los moles en la muestra, y después convertir los moles a gramos usando la masa molar como factor de conversión. En este caso, la cantidad de O_2(g) en la muestra de 1,00 L, a 0,987 atm y 298 K, es 0,0404 mol de O_2(g), o 1,29 g de O_2(g). Como la muestra de 1,00 L de O_2(g), a esta temperatura y presión tiene una masa de 1,29 g, la densidad es 1,29 g/L.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la densidad del gas helio a 298 K y 0,987 atm? Basándose en su respuesta, explique por qué podemos decir que el helio es «más ligero que el aire».

EJEMPLO PRÁCTICO B: La densidad de una muestra de gas es 1,00 g/L a 745 mmHg y 109 °C ¿Cuál es la masa molar del gas?



▲ FIGURA 6.11
El globo lleno de helio ejerce una fuerza ascendente en la pesa de 20,00 g, de manera que el globo y la pesa juntos solo pesan 19,09 g.

Las densidades de los gases difieren de las densidades de los sólidos y los líquidos en dos aspectos importantes.

1. Las densidades de los gases cambian mucho con la presión y la temperatura, aumentando al aumentar la presión del gas y disminuyendo al aumentar la temperatura. Las densidades de los sólidos y los líquidos también cambian un poco al modificarse la temperatura, pero apenas cambian con la presión.
2. La densidad de un gas es directamente proporcional a su masa molar. No existe una relación sencilla entre la densidad y la masa molar de los sólidos y los líquidos.

Una aplicación importante de las densidades de los gases es establecer las condiciones para conseguir globos más ligeros que el aire. Un globo lleno de un gas se elevará en la atmósfera solamente si la densidad de gas es menor que la del aire. Como las densidades de los gases son directamente proporcionales a sus masas molares, cuanto más baja sea la masa molar del gas, mayor será su capacidad de elevarse. La masa molar menor es la del hidrógeno, pero el hidrógeno es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. La explosión del dirigible *Hindenburg* en 1937, significó el final de los viajes transoceánicos en aeronaves llenas de hidrógeno. Ahora las aeronaves, como la de Goodyear, utilizan helio, que tiene una masa molar solamente dos veces la del hidrógeno y es inerte (Figura 6.11). El hidrógeno todavía se utiliza para globos meteorológicos y otros globos de observación.

Otra alternativa es llenar el globo con aire *caliente*. La Ecuación (6.14) indica que la densidad del gas es *inversamente* proporcional a la temperatura. El aire caliente es menos denso que el aire frio. Sin embargo, como la densidad del aire disminuye rápidamente con la altitud, hay un límite en la altura que puede alcanzar un globo de aire caliente o un globo de cualquier gas.

6.5 Los gases en las reacciones químicas

Las reacciones en las que intervienen gases como productos y/o reactivos no son nuevas para nosotros. Ahora, sin embargo, tenemos una herramienta nueva para utilizar en los cálculos estequiométricos de las reacciones: la ecuación del gas ideal. Concretando, ahora podemos manejar la información sobre gases en función de volúmenes, temperaturas y presiones, además de las masas y de la cantidad, en moles. Una aplicación práctica es la reacción de formación de nitrógeno en los *air-bag* de los automóviles, que utilizan la rápida descomposición de la azida de sodio:

$$2\ NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na(l) + 3\ N_2(g)$$

Los componentes esenciales del sistema de *air-bag* son un sistema de ignición y una pastilla de azida de sodio con algunos aditivos. Cuando se activa, el sistema infla el *air-bag* en 20-60 ms y convierte el Na(l) en un residuo sólido inocuo.

En las reacciones con gases, podemos: (1) utilizar factores estequiométricos para establecer relaciones entre la cantidad de un gas y las cantidades de otros reactivos o productos y (2) utilizar la ecuación del gas ideal para establecer la relación entre la cantidad de un gas y el volumen, la temperatura y la presión. En el Ejemplo 6.9 se determina el volumen de gas $N_2(g)$ producido en un air-bag.

Ley de los volúmenes de combinación

Cuando los reactivos y productos implicados en un cálculo estequiométrico son gases, se puede utilizar un método muy sencillo. Considere la siguiente reacción.

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$
$$2\ mol\ NO(g) + 1\ mol\ O_2(g) \longrightarrow 2\ mol\ NO_2(g)$$

EJEMPLO 6.9 Utilización de la ecuación del gas ideal en los cálculos estequiométricos de las reacciones

¿Qué volumen de N_2(g), medido a 735 mmHg y 26 °C, se obtiene cuando se descomponen 75,0 g de NaN_3?

$$2\ NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Na(l) + 3\ N_2(s)$$

Planteamiento

Se requieren las siguientes conversiones:

$$g\ NaN_3 \longrightarrow mol\ NaN_3 \longrightarrow mol\ N_2 \longrightarrow L\ N_2$$

Se precisa la masa molar de NaN_3 para la primera conversión, para la segunda se usa el factor estequiométrico que sale de los coeficientes de la ecuación química. La ecuación del gas ideal se usa en el último.

Resolución

$$?\ mol\ N_2 = 75{,}0\ g\ NaN_3 \times \frac{1\ mol\ NaN_3}{65{,}01\ g\ NaN_3} \times \frac{3\ mol\ N_2}{2\ mol\ NaN_3} = 1{,}73\ mol\ N_2$$

$$P = 735\ mmHg \times \frac{1\ atm}{760\ mmHg} = 0{,}967\ atm$$

$$V = ?$$

$$n = 1{,}73\ mol$$

$$R = 0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$T = 26\ °C + 273 = 299\ K$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1{,}73\ mol \times 0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 299\ K}{0{,}967\ atm} = 43{,}9\ L$$

Conclusión

75,0 g de NaN_3 es un poco más de un mol ($M \approx 65$ g/mol). A partir de esta cantidad de NaN_3 se puede esperar un poco más de 1,5 mol de N_2(g); 0 °C y 1 atm, 1,5 mol N_2(g) que a 0 °C y 1 atm ocuparían un volumen de $1{,}5 \times 22{,}4 = 33{,}6$ L. Como la temperatura es más alta que 0 °C, y la presión es menor que 1 atm, la muestra debe tener un volumen mayor que 33,6 L.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos gramos de NaN_3 se necesitan para obtener 20,0 L de N_2(g) a 30,0 °C y 776 mmHg?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué masa de Na(l), expresada en gramos, se obtiene por litro de N_2(g) formado en la descomposición de la azida de sodio si el gas se recoge a 25 °C y 1,0 bar?

Suponga que los gases se comparan a la misma P y T. En estas condiciones un mol de gas ocupa un cierto volumen, que representamos como V litros, dos moles de gas ocupan $2V$ litros, y así sucesivamente.

$$2V\ L\ NO(g) + V\ L\ O_2(g) \longrightarrow 2V\ L\ NO_2(g)$$

Ahora dividimos todos los coeficientes por V.

$$2\ L\ NO(g) + 1\ L\ O_2(g) \longrightarrow 2\ L\ NO_2(g)$$

Por tanto, la razón de volúmenes de los gases consumidos y producidos en una reacción química es la misma que la razón de moles, siempre que todos los volúmenes se midan a la misma presión y temperatura.

Lo que acabamos de hacer es establecer, con la terminología actual, la **ley de los volúmenes de combinación** de Gay-Lussac, ley esbozada en el apartado dedicado a la ley de Avogadro, al indicar que los gases reaccionan combinándose y obteniéndose volúmenes en proporción a números enteros pequeños. Los números enteros pequeños son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química ajustada. Utilizamos esta ley en el Ejemplo 6.10.

EJEMPLO 6.10 Aplicación de la ley de los volúmenes de combinación.

La blenda, ZnS, es la mena más importante del cinc. La tostación (calentamiento fuerte) del ZnS en presencia de oxígeno, es el primer paso para la obtención comercial de cinc.

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

¿Qué volumen de SO_2(g) se forma a partir de 1,00 L de O_2(g) y exceso de ZnS(s)? Ambos gases se miden a 25°C y 745 mmHg.

Planteamiento

El reactivo y el producto que hay que comparar son gases y ambos están a la misma temperatura y presión, por lo que podemos deducir una razón de volúmenes de combinación y tratar los coeficientes de la ecuación ajustada como si fueran litros.

Resolución

El factor estequiométrico (en azul) convierte los L O_2(g) a L SO_2(g).

$$?\ L\ SO_2(g) = 1{,}00\ L\ O_2(g) \times \frac{2\ L\ SO_2(g)}{3\ L\ O_2(g)} = 0{,}667\ L\ SO_2(g)$$

Conclusión

Algunos estudiantes resolverían este problema con la siguiente secuencia de conversión: L $O_2 \longrightarrow$ mol $O_2 \longrightarrow$ mol $SO_2 \longrightarrow$ L SO_2. Este camino es aceptable, pero no es tan simple como el propuesto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La primera etapa de la obtención de ácido nítrico es la conversión de amoníaco a monóxido de nitrógeno. Esto se lleva a cabo en condiciones de temperatura alta y en presencia de un catalizador de platino. ¿Qué volumen de O_2(g) se consume por litro de NO(g) formado?

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow[850\ °C]{Pt} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: si todos los gases se miden a la misma temperatura y presión, ¿qué volumen de NH_3(g) se obtiene cuando se consumen 225 L de H_2(g) según la reacción $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ (sin ajustar)?

6.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cómo sería la respuesta del Ejemplo 6.10, mayor, menor o igual a 0,667 L? Si **(a)** ambos gases se miden en condiciones estandar; **(b)** si el O_2(g) se mide en condiciones estándar y el SO_2(g) se mide a 25 °C y 745 mmHg.

6.6 Mezclas de gases

Las leyes elementales de los gases, como la ley de Boyle y la ley de Charles, se basaron en el comportamiento del aire, que es una mezcla de gases. Así que las leyes elementales de los gases y la ecuación del gas ideal pueden aplicarse tanto a una *mezcla* de gases inertes como a cada uno de los gases por separado. Siempre que sea posible, la manera más sencilla de trabajar con mezclas gaseosas es utilizar como valor de n la cantidad *total* en moles de la mezcla de gases (n_{tot}).

Por ejemplo, considérese una mezcla de gases en un recipiente de volumen V, a la temperatura T. La presión total de la mezcla se determina a partir de la cantidad total de gas:

$$P_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{V} \qquad (T\ \text{constante},\ V\ \text{constante}) \qquad \textbf{(6.15)}$$

Para valores constantes de T y P, el volumen total de la mezcla de gases se determina también con la cantidad total de gas:

$$V_{tot} = \frac{n_{tot}RT}{P} \qquad (T\ \text{constante},\ P\ \text{constante})$$

EJEMPLO 6.11 Aplicación de la ecuación del gas ideal a una mezcla de gases

¿Cuál es la presión, en bar, que ejerce una mezcla de 1,0 g de H_2 y 5,00 g de He cuando la mezcla está confinada en un volumen de 5,0 L a 20 °C?

Planteamiento

A T y P constantes, la presión total de la mezcla se determina con la cantidad total de gas: $P_{tot} = n_{tot}RT/V$.

Resolución

$$n_{tot} = \left(1{,}0\ \text{g H}_2 \times \frac{1\ \text{mol H}_2}{2{,}02\ \text{g H}_2}\right) + \left(5{,}00\ \text{g He} \times \frac{1\ \text{mol He}}{4{,}003\ \text{g He}}\right)$$

$$= 0{,}50\ \text{mol H}_2 + 1{,}25\ \text{mol He} = 1{,}75\ \text{mol gas}$$

$$P = \frac{1{,}75\ \text{mol} \times 0{,}0831\ \text{bar L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{5{,}0\ \text{L}} = 8{,}5\ \text{bar}$$

Conclusión

También es posible resolver este problema comenzando con la Ecuación (6.12). Como 1 mol de gas ocupa 22,7 L a 0 °C y 1 bar, la presión ejercida por 1,75 mol de gas en un recipiente de 5,0 L a 293 K, es: (1,75 mol/1,00 mol) × (293 K/273 K) × (22,7 L/5,0 L × 1,0 bar = 8,5 bar.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Si se añaden 12,5 g de Ne a la mezcla de gases descrita en el Ejemplo 6.11 y después se aumenta la temperatura hasta 55 °C, ¿cuál será la presión total del gas? (*Sugerencia:* ¿cuál es el nuevo valor del número de moles del gas? ¿Qué efecto tiene el aumento de temperatura en la presión de un gas que está a volumen constante?)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se mezclan 2,0 L de O_2(g) y 8,0 L de N_2(g) medidos ambos a 0,00 °C y 1,00 atm. La mezcla de gases inertes se comprime hasta ocupar 2,0 L a 298 K. ¿Cuál es la presión que ejerce esta mezcla?

John Dalton hizo una contribución importante al estudio de las mezclas de gases. Dalton propuso que cada uno de los gases de la mezcla se expande hasta llenar el recipiente y ejerce una presión, llamada **presión parcial** de este gas, igual a la que ejercería si estuviese él solo en el recipiente. La **ley de las presiones parciales de Dalton** establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los componentes de la mezcla (*veáse* la Figura 6.12). Para una mezcla de gases A, B,...

$$P_{tot} = P_A + P_B + \dots \qquad \textbf{(6.16)}$$

RECUERDE

que cuando se utiliza esta expresión, $V_A = V_B = ... = V_{tot}$

En una mezcla de gases formada por n_A moles de A, n_B moles de B y así sucesivamente, el volumen que cada gas ocuparía el solo a una presión igual a P_{tot} es:

$$V_A = n_ART/P_{tot};\ V_B = n_BRT/P_{tot};\ \dots$$

El volumen total de la mezcla de gases es:

$$V_{tot} = V_A + V_B \dots$$

y la expresión del *porcentaje en volumen* habitualmente empleada es:

$$\text{volumen \% A} = \frac{V_A}{V_{tot}} \times 100\%;\ \ \text{volumen \% B} = \frac{V_B}{V_{tot}} \times 100\%;\ \cdots$$

RECUERDE

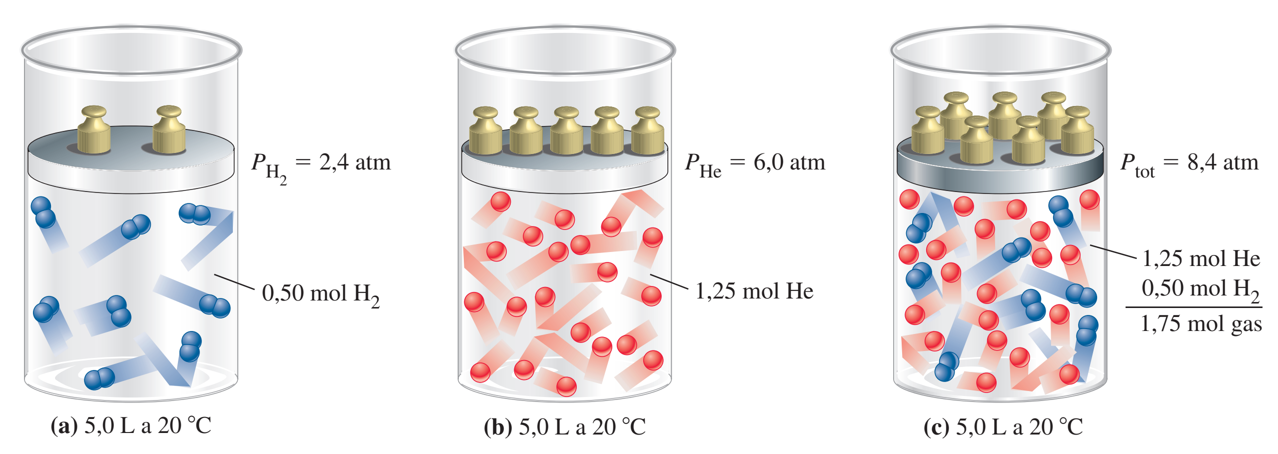
que cuando se utiliza esta expresión, $P_A = P_B = ... = P_{tot}$

Se puede obtener una expresión muy útil si se hacen los cocientes

$$\frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A(\cancel{RT/V_{tot}})}{n_{tot}(\cancel{RT/V_{tot}})} = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad \text{y} \quad \frac{V_A}{V_{tot}} = \frac{n_A(\cancel{RT/P_{tot}})}{n_{tot}(\cancel{RT/P_{tot}})} = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

lo que significa que

$$\frac{n_A}{n_{tot}} = \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{V_A}{V_{tot}} = x_A \qquad \textbf{(6,17)}$$



▲ FIGURA 6.12
Ilustración de la ley de Dalton de las presiones parciales
La presión de cada uno de los gases es proporcional a la cantidad del gas. La presión total es la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases.

El término n_A/n_{tot} recibe un nombre especial, fracción molar de A, x_A. La **fracción molar** de un componente en una mezcla es la fracción de moléculas de la mezcla que corresponde a ese componente. La suma de todas las fracciones molares de la mezcla es 1.

Como se ilustra en el Ejemplo 6.12, frecuentemente se puede pensar en las mezclas de gases de distintas maneras.

EJEMPLO 6.12 Cálculo de las presiones parciales en una mezcla de gases

¿Cuáles son las presiones parciales de H_2 y He en la mezcla de gases del Ejemplo 6.11?

Planteamiento

Se puede aplicar la ecuación del gas ideal a cada gas individualmente, para obtener las presiones parciales de cada gas.

Resolución

Un posible enfoque consiste en la aplicación directa de la ley de Dalton, es decir, el cálculo de la presión que cada gas ejercería si se encontrase él solo en el recipiente.

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \times RT}{V} = \frac{0{,}50 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 2{,}4 \text{ atm}$$

$$P_{He} = \frac{n_{He} \times RT}{V} = \frac{1{,}25 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 6{,}0 \text{ atm}$$

La expresión (6.17) proporciona una manera más sencilla de resolver el problema porque ya sabemos, por el Ejemplo 6.11, el número de moles de ambos gases y la presión total (P_{tot} = 8,4 atm).

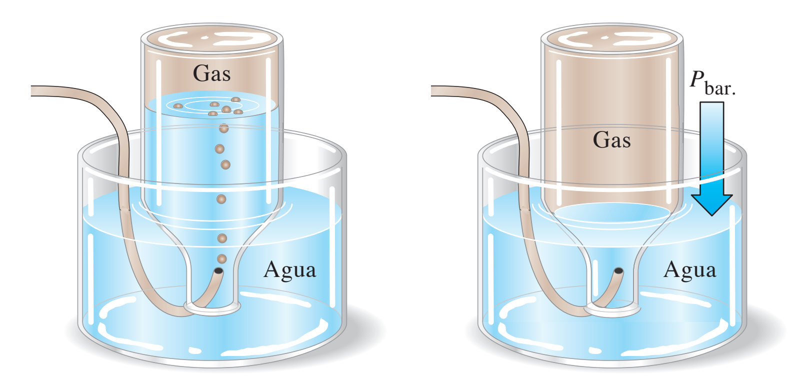
$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} \times P_{tot} = \frac{0{,}50}{1{,}75} \times 8{,}4 \text{ atm} = 2{,}4 \text{ atm} \qquad P_{He} = \frac{n_{He}}{n_{tot}} \times P_{tot} = \frac{1{,}25}{1{,}75} \times 8{,}4 \text{ atm} = 6{,}0 \text{ atm}$$

Conclusión

Un método efectivo de comprobar la respuesta consiste en obtener el mismo valor por otro procedimiento, como se ha hecho aquí.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una mezcla de 0,197 mol de CO_2(g) y 0,00278 mol de H_2O(g) está a 30,0 °C y 2,50 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La composición porcentual en volumen del aire es 78,08 por ciento de N_2, 20,95 por ciento de O_2, 0,93 por ciento de Ar y 0,036 por ciento de CO_2. ¿Cuáles son las presiones parciales de estos cuatro gases en una muestra de aire que está a la presión barométrica de 748 mmHg?



▲ FIGURA 6.13
Recogida de un gas sobre agua
La botella está llena de agua y su orificio abierto se sostiene por debajo del nivel del agua en el recipiente. El gas procedente de un aparato generador de gases es conducido hacia dentro de la botella. Cuando el gas se acumula dentro de la botella, el agua se desplaza, desde la botella al recipiente. Para que la presión total del gas en la botella sea igual a la presión barométrica, se debe ajustar la posición de la botella de manera que los niveles de agua fuera y dentro de la botella sean coincidentes.

6.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos detallados, diga lo que podría suceder en la Figura 6.12(c) si se añaden 0,50 mol más de H_2(g) en el cilindro de la Figura 6.12(a): **(a)** la fracción molar de H_2 se doblaría; **(b)** la presión parcial de H_2 se mantendría igual; **(c)** la fracción molar de H_2 se mantendría igual; **(d)** la presión total del gas aumentaría un 50 por ciento; **(e)** la masa total de gas aumentaría en 1,0 g.

◀ En los experimentos antiguos algunos científicos utilizaban mercurio en la cámara neumática para poder recoger gases solubles en agua.

El dispositivo que se muestra en la Figura 6.13, la *cámara neumática*, jugó un papel crucial para aislar gases en el desarrollo inicial de la química. Naturalmente, el método solo funciona si los gases ni se disuelven ni reaccionan con el líquido desplazado. Pero esto es lo que sucede con muchos gases importantes como el H_2, O_2 y N_2; todos ellos prácticamente insolubles e inertes en agua.

Un gas que se recoge en una cámara neumática llena de agua, se dice que se *recoge sobre agua* y que por tanto, está «húmedo». Es una mezcla del gas que se desea obtener y vapor de agua. El gas que se está recogiendo se expande hasta llenar el recipiente y ejerce su presión parcial, P_{gas}. El vapor de agua se forma por evaporación del agua líquida y llena también el recipiente, ejerciendo una presión parcial, P_{H2O}. La presión del vapor de agua depende solo de la temperatura del agua, como se muestra en la Tabla 6.4.

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total del gas húmedo es la suma de las dos presiones parciales. La presión total puede hacerse igual a la presión atmosférica local (presión barométrica), ajustando la posición de la botella; entonces, se puede escribir:

$$P_{tot} = P_{bar} = P_{gas} + P_{H_2O} \quad \text{o} \quad P_{gas} = P_{bar} - P_{H_2O}$$

Una vez que se conoce P_{gas}, podemos utilizar este dato en cálculos estequiométricos, como se hace en el Ejemplo 6.13.

TABLA 6.4 Presiones de vapor del agua a varias temperaturas

Temperatura, °C	Presión del vapor, mmHg
15,0	12,79
17,0	14,53
19,0	16,48
21,0	18,65
23,0	21,07
25,0	23,76
30,0	31,82
50,0	92,51

EJEMPLO 6.13 Recogida de un gas sobre un líquido (agua)

En la reacción que se indica a continuación, se recogieron 81,2 mL de O_2(g) sobre agua a 23 °C y una presión barométrica de 751 mmHg. ¿Qué masa de Ag_2O(s) se ha descompuesto? (La presión de vapor del agua a 23 °C es 21,1 mmHg).

$$2\, Ag_2O(s) \longrightarrow 4\, Ag(s) + O_2(g)$$

Planteamiento

La clave de este cálculo está en darse cuenta que el gas recogido está húmedo, es decir, es una *mezcla* de O_2(g) y vapor de agua. Utilice $P_{bar} = P_{O_2} + P_{H_2O}$ para calcular P_{O_2}, y después, con la ecuación del gas ideal se calcula la cantidad de O_2. Serán necesarias las siguientes conversiones: mol $O_2 \longrightarrow$ mol $Ag_2O \longrightarrow$ g Ag_2O.

(continúa)

Resolución

$$P_{O_2} = P_{bar} - P_{H_2O} = 751 \text{ mmHg} - 21{,}1 \text{ mmHg} = 730 \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = 730 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0{,}961 \text{ atm}$$

$$V = 81{,}2 \text{ mL} = 0{,}0812 \text{ L}$$

$$n = ?$$

$$R = 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 23 \text{ °C} + 273 = 296 \text{ K}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}961 \text{ atm} \times 0{,}0812 \text{ L}}{0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 296 \text{ K}} = 0{,}00321 \text{ mol}$$

El factor para pasar los moles de O_2(g) a moles de Ag_2O(s) se obtiene de la ecuación química. La masa molar del Ag_2O(s) es el último de los factores.

$$? \text{ g } Ag_2O = 0{,}00321 \text{ mol } O_2 \times \frac{2 \text{ mol } Ag_2O}{1 \text{ mol } O_2} \times \frac{231{,}7 \text{ g } Ag_2O}{1 \text{ mol } Ag_2O} = 1{,}49 \text{ g } Ag_2O$$

Conclusión

La clave del cálculo es la determinación de la cantidad de O_2(g) en la muestra. Podemos estimar rápidamente la cantidad de O_2(g) en la muestra porque en las condiciones habituales ($T \approx 298$ K, $P \approx 760$ mmHg) el volumen molar de un gas ideal es aproximadamente 24 L. Por tanto, la cantidad de gas (principalmente O_2) es aproximadamente 0,08 L/24 L ≈ 0,003 mol. Esta estimación es bastante próxima al valor calculado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La reacción entre el aluminio y el ácido clorhídrico da gas hidrógeno. La ecuación química ajustada para la reacción es:

$$2 \text{ Al(s)} + 6 \text{ HCl(aq)} \longrightarrow 2 \text{ AlCl}_3\text{(aq)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$$

Si se recogen 35,5 mL de H_2(g) sobre agua a 26 °C y una presión barométrica de 755 mmHg, ¿cuántos moles de HCl se han consumido? (La presión de vapor del agua a 26 °C es 25,2 mmHg).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 8,07 g de Ag_2O impuro se descompone produciéndose plata sólida y O_2(g). Si se recogen 395 mL de O_2(g) sobre agua a 25 °C y presión barométrica de 749,2 mmHg, ¿cuál es el porcentaje en masa de Ag_2O en la muestra? La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg.

6.7 Teoría cinético-molecular de los gases

Vamos a utilizar ahora algunos términos introducidos en la Sección 1.1 al describir el método científico: las leyes elementales de los gases y la ecuación del gas ideal se utilizan para predecir el comportamiento de los gases; son *leyes naturales*. Para poder explicarlas se necesita una *teoría*. Hacia la mitad del siglo diecinueve se desarrolló una teoría denominada **teoría cinético-molecular de los gases**. Esta teoría está basada en el *modelo* que se muestra en la Figura 6.14 y tiene las siguientes características.

- Un gas está formado por un número muy grande de partículas muy pequeñas (moléculas o, en algunos casos, átomos) en movimiento constante, lineal y al azar.
- Las moléculas de los gases distan mucho unas de otras. La mayor parte del espacio ocupado por el gas está vacío. (Las moléculas se consideran como masas denominadas masas puntuales, es decir, como si tuviesen masa pero no ocupasen volumen).
- Las moléculas chocan unas con otras y con las paredes del recipiente en que se aloja el gas. Estas colisiones tienen lugar rápidamente, de modo que la mayor parte del tiempo las moléculas no están chocando.
- Se supone que no se ejercen fuerzas entre las moléculas, excepto durante el corto tiempo en que tiene lugar la colisión. Es decir, una molécula dada actúa independientemente de las otras, sin que su presencia la afecte, excepto cuando colisiona.

- Las moléculas individuales pueden ganar o perder energía por efecto de las colisiones. Sin embargo, para un conjunto de moléculas que están a temperatura constante, *la energía total permanece constante*.

La validez del modelo se confirma comparando las predicciones del modelo con hechos experimentales. Como veremos, las predicciones del modelo son consistentes con varias propiedades macroscópicas observadas.

▲ FIGURA 6.14
Visualización del movimiento molecular
Las moléculas del gas están en constante movimiento y colisionan entre sí y con las paredes del recipiente.

Deducción de la ley de Boyle

En esta sección vamos a demostrar que la teoría cinetico-molecular de los gases explica satisfactoriamente la ley de Boyle. La ley de Boyle se ha expresado matemáticamente, en la Ecuación (6.5), como:

$$PV = a$$

El valor de a depende del número de moléculas, N, en la muestra y de la temperatura, T. Como la presión es una fuerza por unidad de área, la clave para deducir la Ecuación (6.5) es evaluar la fuerza de las colisiones moleculares contra las paredes del recipiente. Supongamos una molécula moviéndose a lo largo del eje x en dirección a hacia una pared perpendicular a su trayectoria. Sea u_x la velocidad de la molécula. La fuerza ejercida por una molécula que choca contra la pared, depende de los siguientes factores:

1. La *frecuencia* de las colisiones moleculares, es decir, el número de colisiones por segundo. Cuanto mayor sea esta frecuencia, mayor será la fuerza total sobre la pared del recipiente. La frecuencia de colisión aumenta con el número de moléculas por unidad de volumen y con las velocidades moleculares.

$$\text{frecuencia de colisión} \propto (\text{velocidad}) \times (\text{moléculas/unidad de volumen})$$
$$\text{frecuencia de colisión} \propto (u_x) \times (N/V)$$

2. La *transferencia de momento*, o impulso. Cuando una molécula choca contra la pared del recipiente, se transfiere un momento cuando invierte su dirección. Esta transferencia de momento se denomina *impulso*. La magnitud del impulso es proporcional a la masa de la molécula, m, y a su velocidad, u.

$$\text{impulso (transferencia de momento)} \propto (\text{masa}) \times (\text{velocidad})$$
$$\text{impulso} \propto (mu_x)$$

La presión de un gas (P) es el producto del impulso y la frecuencia de colisión, por tanto la proporcionalidad completa para los factores que influyen en la presión es

$$P \propto (mu_x) \times (u_x) \times (N/V) \propto (N/V)mu_x^2$$

En un instante cualquiera, sin embargo, no todas las moléculas se mueven a la misma velocidad, por lo que debemos remplazar u_x^2 en la expresión anterior por el promedio de los cuadrados de sus velocidades u_x^2 que se denota como $\overline{u_x^2}$. (En este contexto, la barra superior nos recuerda que se trata de un valor promedio de u_x^2**)**. Para comprender mejor el concepto del promedio de los cuadrados de un grupo de velocidades consideremos cinco moléculas con velocidades: 400; 450; 525; 585 y 600 m/s. Obtenemos el promedio elevando al cuadrado las velocidades, sumando estos cuadrados y dividiendo por el número de partículas, en este caso cinco.

◀ La barra sobre una magnitud significa que esta puede adoptar un conjunto de valores y que se está tomando su valor medio.

$$\overline{u^2} = \frac{(400\ \text{m/s})^2 + (450\ \text{m/s})^2 + (525\ \text{m/s})^2 + (585\ \text{m/s})^2 + (600\ \text{m/s})^2}{5}$$
$$= 2{,}68 \times 10^5\ \text{m}^2/\text{s}^2$$

Por tanto el factor de proporcionalidad para la presión resulta:

$$P \propto \frac{N}{V} m\overline{u_x^2}$$

RECUERDE

que la *velocidad cuadrática media* no es lo mismo que el *cuadrado de la velocidad media*. La velocidad media o promedio es (400 + 450 + 525 + 585 + 600)/ 5 = 512 m/s. El cuadrado de esta media es $(512\ m/s)^2 = 2{,}62 \times 10^5\ m^2/s^2$. La velocidad cuadrática media es la magnitud que debe usarse en la Ecuación (6.18).

Otro factor a considerar, es que no hay nada especial acerca de la dirección x, por lo que podemos esperar que $\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{1}{3}\overline{u^2}$, donde la magnitud $\overline{u^2} = \overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2}$ es el valor medio de u^2, teniendo en cuenta todas las moléculas, no solo las que se mueven en la dirección x. La magnitud $\overline{u^2}$, es la llamada velocidad cuadrática media. Cuando sustituimos $\frac{1}{3}\overline{u^2}$ por $\overline{u_x^2}$ en la expresión anterior, podemos convertir la expresión en una ecuación porque el factor $\frac{1}{3}$, es de hecho, la constante de proporcionalidad. Por tanto, cuando todos estos factores se tienen en cuenta adecuadamente, el resultado es:

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\overline{u^2} \qquad \textbf{(6.18)}$$

Esta es la ecuación fundamental de la teoría cinético-molecular de los gases. La Ecuación (6.18) se puede reescribir como: $PV = \frac{1}{3}Nm\overline{u^2}$. Es cierto que $\overline{u^2}$ depende solo de la temperatura, por tanto, la Ecuación (6.18) es una expresión matemática de la ley de Boyle. No hemos demostrado matemáticamente que $\overline{u^2}$ depende solo de la temperatura, pero la discusión de la próxima Sección nos ayudará a convercernos que es cierto. La Ecuación (6.18) nos conducirá a otros interesantes resultados.

Distribución de las velocidades moleculares

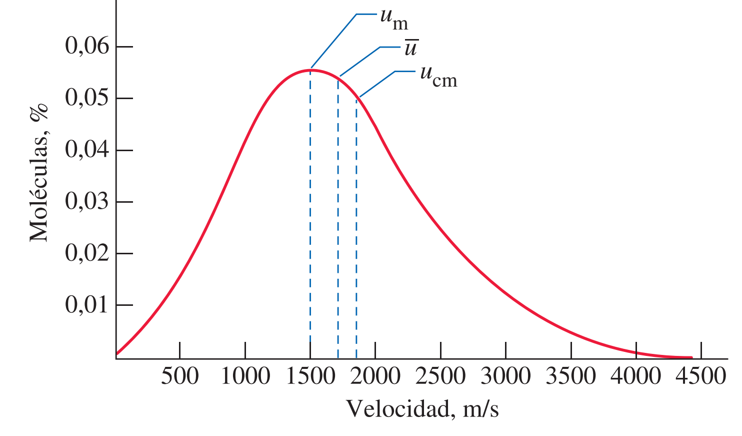
Como ya se ha dicho en la deducción de la ley de Boyle, no todas las moléculas de un gas tienen la misma velocidad. Debido al enorme número de moléculas existentes, no podemos conocer la velocidad de cada molécula, pero podemos hacer una predicción estadística de cuántas moléculas tienen una determinada velocidad. La fracción de moléculas, F, que tienen una velocidad, u, viene dada por la siguiente ecuación:

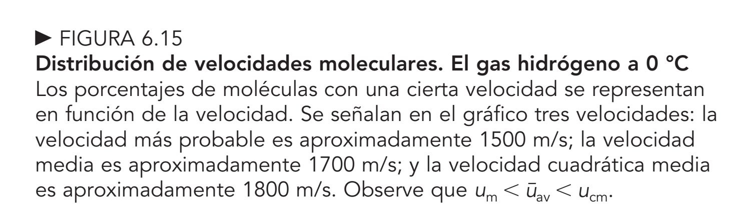
$$F(u) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} u^2 e^{-(Mu^2/2RT)}$$

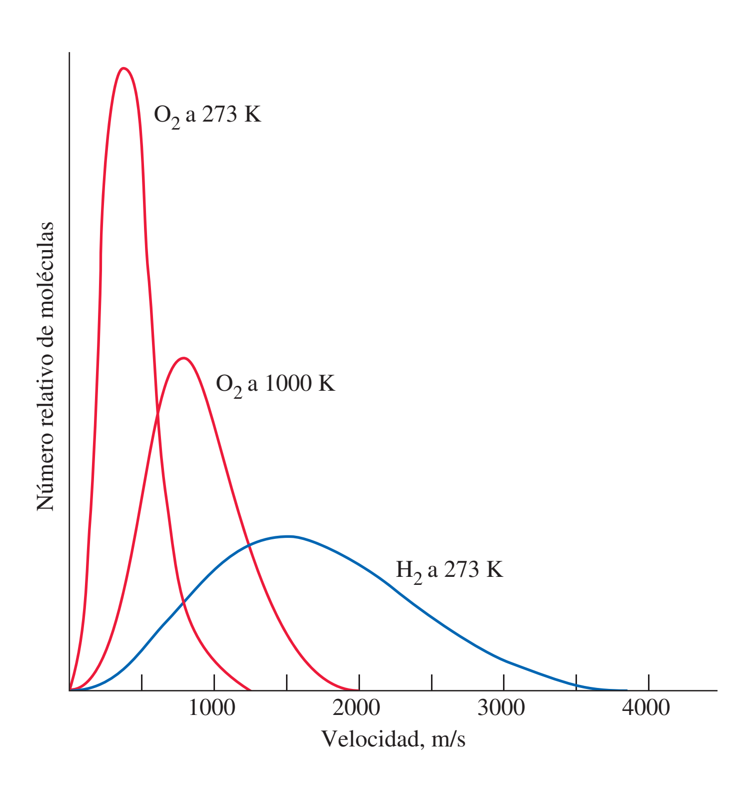
▶ Maxwell dedujo esta ecuación en 1860, pero no se pudo comprobar experimentalmente hasta 1955. Esta determinación experimental se describe en el siguiente apartado ¿Está preguntándose…?

La ecuación anterior se llama distribución de velocidades de Maxwell, en honor a James Clerk Maxwell que la dedujo en 1860. No intentaremos deducirla porque requiere matemáticas complejas. En su lugar, la aceptaremos como válida y la utilizaremos para entender cómo depende la distribución de velocidades de la masa molecular, M, y de la temperatura, T.

La Figura 6.15 muestra una representación de $F(u)$ frente a u, para una muestra de $H_2(g)$ a 0 °C. La forma de la distribución se justifica fácilmente. La distribución depende de dos factores opuestos; uno que es proporcional a u^2 y un factor exponencial $e^{-Mu^2/2RT}$. A medida que u aumenta, el factor u^2 aumenta desde el valor cero, mientras que el factor exponencial disminuye desde el valor unidad. El factor u^2 favorece la presencia de moléculas con altas velocidades y es el responsable de que haya pocas moléculas con velocidades próximas a cero. El factor exponencial favorece las velocidades bajas y limita el número de moléculas con altas velocidades. Como F es el producto de dos factores opuestos, F aumenta desde el valor cero, alcanza un máximo y




▶ FIGURA 6.15
Distribución de velocidades moleculares. El gas hidrógeno a 0 °C
Los porcentajes de moléculas con una cierta velocidad se representan en función de la velocidad. Se señalan en el gráfico tres velocidades: la velocidad más probable es aproximadamente 1500 m/s; la velocidad media es aproximadamente 1700 m/s; y la velocidad cuadrática media es aproximadamente 1800 m/s. Observe que $u_m < \bar{u}_{av} < u_{cm}$.



◀ El área bajo las curvas es la misma. Cada curva es para el mismo número total de moléculas. El efecto de aumentar la temperatura o disminuir M, es como estirar un gráfico de goma. El mismo número de moléculas se distribuye en un intervalo mayor de velocidades.

◀ FIGURA 6.16
Distribución de velocidades moleculares. Efecto de la masa y la temperatura
Los números relativos de moléculas con cierto valor de la velocidad se representan en función de la velocidad. Obsérvese el efecto de la temperatura sobre la distribución de moléculas de oxígeno y el efecto de la masa: es necesario calentar el oxígeno hasta una temperatura muy alta para tener la misma distribución de velocidades que el hidrógeno a 273 K.

luego decrece a medida que crece u. Observe que la distribución no es simétrica respecto del máximo.

En la Figura 6.16 vemos cómo la distribución de velocidades moleculares depende de la temperatura y de la masa molar. Comparando las distribuciones del O_2(g) a 273 K y a 1000 K, se observa que el intervalo de velocidades se ensancha al aumentar la temperatura y que la distribución se desplaza hacia velocidades más altas. Las distribuciones del O_2(g) y el H_2(g), ambos a 273 K, muestran que cuanto más ligero es el gas, más ancho es el intervalo de velocidades.

Observemos ahora las tres velocidades características identificadas en la Figura 6.15. La velocidad más probable o modal, u_m, es la velocidad que poseen un mayor número de moléculas. La velocidad media, $\overline{u}_{av}$, es el promedio de las velocidades. La **velocidad cuadrática media**, u_{cm}, se obtiene promediando u^2: $u_{cm} = \sqrt{\overline{u^2}}$. La velocidad cuadrática media es especialmente interesante porque podemos utilizar su valor para calcular la energía cinética media, $\overline{e_k}$, de un conjunto de moléculas.

La energía cinética media de un conjunto de moléculas, cada una con masa $m = M/N_A$, es la media de $\frac{1}{2}mu^2$:

$$\overline{e_k} = \frac{1}{2}m\overline{u^2}$$

Como $u_{cm} = \sqrt{\overline{u^2}}$, entonces la ecuación anterior para $u^2_{cm} = \overline{u^2}$ se puede reescribir como:

$$\overline{e_k} = \frac{1}{2}mu^2_{cm}$$

Este resultado demuestra que podemos calcular la energía cinética media, $\overline{e_k}$, a partir de la masa, m, y la velocidad cuadrática media, u_{cm}. Todo lo que necesitamos ahora es una manera de calcular u_{cm}.

Se puede deducir una ecuación para u_{cm} si se combinan la Ecuación (6.18) y la ecuación del gas ideal. Considere un mol de gas ideal. El número de moléculas que hay es $N = N_A$ (número de Avogadro), y podemos escribir la ecuación del gas ideal como $PV = RT$ (es decir, $n = 1$ en la ecuación $PV = nRT$). Primero sustituimos N por N_A y multiplicamos ambos miembros de la Ecuación (6.18) por V. Esto nos lleva a

◀ Un gas para el que se cumplen los postulados de la teoría cinético-molecular es automáticamente un gas ideal.

$$PV = \frac{1}{3}N_A m\overline{u^2} \quad \textbf{(6.19)}$$

A continuación sustituimos PV por RT y multiplicamos ambos miembros de la ecuación por 3.

$$3\,RT = N_A m\overline{u^2}$$

Ahora observe que el producto $N_A m$ es la masa de 1 mol de moléculas, la masa molar, M.

$$3\,RT = M\overline{u^2}$$

Finalmente despejamos $\overline{u^2}$, y después $\sqrt{\overline{u^2}}$ que es u_{cm}.

$$u_{cm} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}} \tag{6.20}$$

La Ecuación (6.20) muestra que u_{cm} de un gas es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura Kelvin e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. Esto significa que: (1) las velocidades moleculares aumentan al aumentar la temperatura; (2) las moléculas de gas más ligeras tienen velocidades mayores que las más pesadas.

Para calcular una velocidad cuadrática media utilizando la Ecuación (6.20) necesitamos expresar la constante de los gases como

$$R = 8{,}3145\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$$

El julio tiene unidades de kg m^2 s^{-2}, por lo que debemos expresar la masa molar en *kilogramos* por mol, como se muestra en el Ejemplo 6.14.

EJEMPLO 6.14 Cálculo de una velocidad cuadrática media

¿Cuál de las dos velocidades es mayor, la de un proyectil disparado por un rifle M-16 de gran potencia (2180 mi/h) o la velocidad cuadrática media de las moléculas de H_2 a 25 °C?

Planteamiento

Esta es una aplicación directa de la Ecuación (6.20). Debemos utilizar unidades SI: $R = 8{,}3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ y $M = 2{,}016 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}$. Recuerde que $1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}}$.

Resolución

Determine u_{cm} del H_2(g) con la Ecuación (6.20).

$$u_{cm} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}3145\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}\ mol^{-1}\ K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}{2{,}016 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}}}$$
$$= \sqrt{3{,}69 \times 10^6\ \mathrm{m^2/s^2}} = 1{,}92 \times 10^3\ \mathrm{m/s}$$

El resto del problema requiere convertir $1{,}92 \times 10^3$ m/s a millas por hora, o bien pasar 2180 mi/h a m/s. Entonces podremos comparar las dos velocidades. Una vez hecho esto, encontramos que $1{,}92 \times 10^3$ m/s equivale a $4{,}29 \times 10^3$ mi/h. La velocidad cuadrática media de las moléculas de H_2 a 25°C es mayor que la velocidad de la bala del rifle.

Conclusión

La cancelación de unidades conduce a un resultado para u_{cm} con las unidades correctas (m/s). Además la Figura 6.15 muestra que u_{cm} del H_2(g) es algo mayor que 1500 m/s a 273 K. A 298 K, u_{cm} será todavía un poco mayor que a 273 K.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los dos gases tiene la velocidad cuadrática media mayor a 25 °C, NH_3(g) o HCl(g)? Calcule u_{cm} para el gas con velocidad mayor.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿A qué temperatura se iguala u_{cm} de H_2 con la velocidad del proyectil del rifle M-16 del Ejemplo 6.14?

6.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos, ¿a cuál de los siguientes gases le corresponde una mayor u_{cm}? He(g) a 1000 K o H_2 a 250 K.

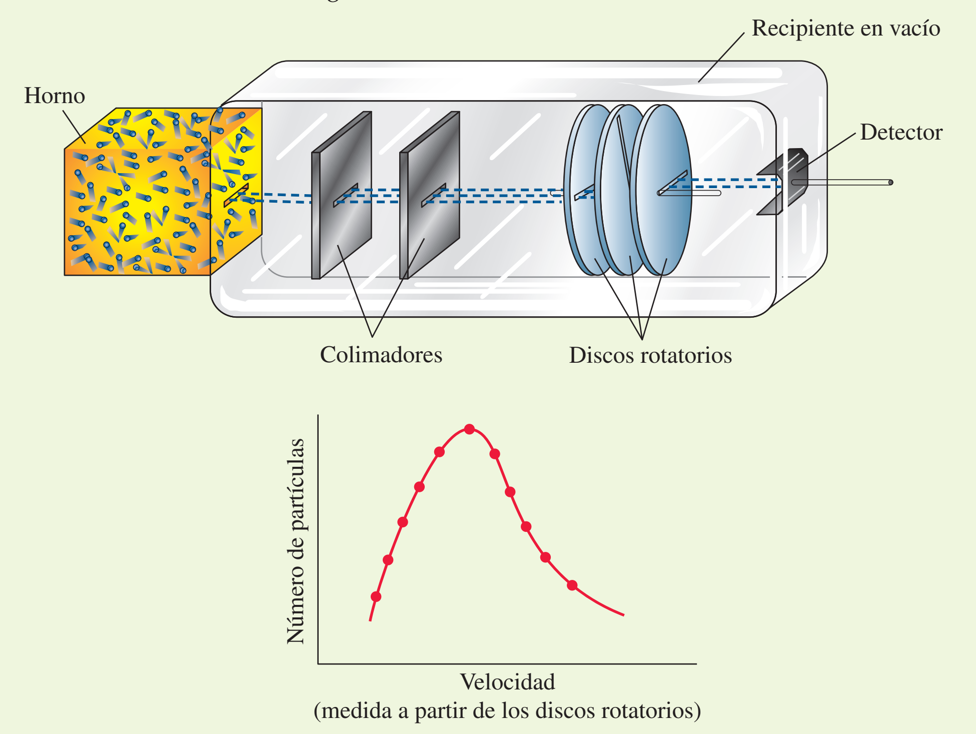
6.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo puede demostrarse experimentalmente la distribución de velocidades moleculares?

Esto puede llevarse a cabo con el aparato mostrado en la Figura 6.17. Un horno y una cámara en la que se ha hecho el vacío, están separados por una pared en la que hay un pequeño agujero. Las moléculas de gas se calientan en el horno y salen por el agujero pasando a continuación por un serie de rendijas denominadas *colimadores* que concentran las moléculas en un haz. El número de moléculas en el haz se mantiene pequeño para evitar que choquen entre sí alterando el haz.

El haz molecular pasa a través de una serie de discos rotatorios. En cada disco se ha abierto una rendija. Las rendijas de los sucesivos discos se disponen según cierto ángulo. Una molécula que pase a través del primer disco rotatorio solo pasará a través del segundo si su velocidad molecular es la adecuada para alcanzar el segundo disco en el momento exacto en que aparece la rendija. Por tanto, para una velocidad de rotación dada, solo las moléculas con la velocidad adecuada podrán pasar a través de la serie completa de discos.

Para ciertos valores elegidos de la velocidad de rotación se registran el número de moléculas que pasan a través de los discos y llegan al detector. A continuación se representan el número de moléculas correspondiente a cada velocidad de rotación frente a la velocidad de rotación. A partir de las dimensiones del aparato se pueden transformar las velocidades de rotación de los discos en velocidades moleculares obteniéndose un gráfico similar al mostrado en la Figura 6.15.



▲ FIGURA 6.17
Determinación experimental de la distribución de velocidades moleculares
Solo las moléculas con la velocidad adecuada para pasar a través de todos los discos rotatorios alcanzan el detector, donde se procede a contarlas. Al ir cambiando la velocidad de rotación de los discos, se puede determinar la distribución completa de velociades moleculares.

El significado de la temperatura

Podemos profundizar más en el significado de la temperatura a partir de la Ecuación (6.19), la ecuación básica de la teoría cinético-molecular escrita para un mol de gas.

Modificamos un poco la ecuación sustituyendo la fracción $\frac{1}{3}$ por el producto equivalente $\frac{2}{3} \times \frac{1}{2}$

$$PV = \frac{1}{3} N_A m\overline{u^2} = \frac{2}{3} N_A \left(\frac{1}{2} m\overline{u^2}\right)$$

La magnitud $\left(\frac{1}{2} m\overline{u^2}\right)$ representa la energía cinética traslacional promedio, $\overline{e_k}$, de un conjunto de moléculas. Cuando hacemos esta sustitución y remplazamos PV por RT, obtenemos

$$RT = \frac{2}{3} N_A \overline{e_k}$$

Ahora podemos despejar en esta ecuación

$$\overline{e_k} = \frac{3}{2}\left(\frac{RT}{N_A}\right) \qquad \textbf{(6.21)}$$

Como R y N_A son constantes, la Ecuación (6.21) indica simplemente que $\overline{e_k}$ = constante $\times T$. Esto trae consigo una idea nueva e interesante acerca de la temperatura:

> La temperatura Kelvin (T) de un gas es directamente proporcional a la energía cinética traslacional media, ($\overline{e_k}$) de sus moléculas. **(6.22)**

La idea expresada en la Ecuación (6.22) nos ayuda a entender lo que sucede a nivel molecular cuando se ponen en contacto objetos a diferentes temperaturas. Las moléculas del cuerpo más caliente tienen, en promedio, mayor energía cinética que las moléculas del cuerpo más frío. Cuando los dos objetos se ponen en contacto, las moléculas del cuerpo caliente ceden parte de su energía cinética a las moléculas del cuerpo frío a través de colisiones. La

6.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuál es la temperatura más baja que se puede alcanzar?

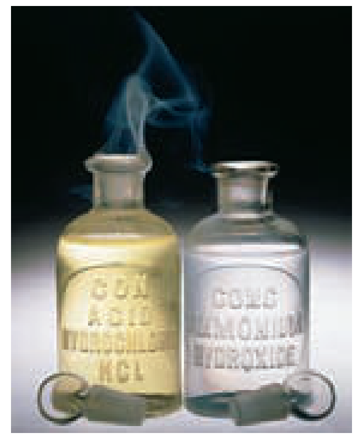
La ley de Charles indica que hay un cero absoluto de temperatura, 0 K, pero, ¿puede alcanzarse esta temperatura? La respuesta es no, aunque podemos acercarnos mucho a ella. En los últimos intentos se han alcanzado temperaturas tan bajas como unos pocos nanokelvin. Sin embargo, no se trata simplemente de poner algunos átomos calientes en un «refrigerador» que trabaja a 0 K. Hemos visto que la temperatura de un gas es proporcional a la energía cinética de sus moléculas; por tanto para enfriar los átomos es necesario extraer su energía cinética. El simple enfriamiento no sirve porque el refrigerador siempre debería estar a una temperatura más baja que la de los átomos que van a ser enfriados.

La manera de conseguir átomos extremadamente fríos es extrayendo su energía cinética al detener sus trayectorias. Esto se ha conseguido con una técnica denominada enfriamiento láser, en la que se dirige una luz láser hacia un haz de átomos, alcanzándolos de frente y frenándolos drásticamente. Una vez que los átomos se han enfriado, se utilizan los haces cruzados de seis láseres para reducir aún más sus energías. Entonces se atrapa a los átomos fríos en un campo magnético durante aproximadamente 1 s. Utilizando este procedimiento, un grupo de la Universidad de Colorado logró enfriar en 1995 un haz de átomos de rubidio (Rb) hasta $1{,}7 \times 10^{-7}$. La temperatura más baja alcanzada por el hombre, 450 picokelvin, ha sido publicada* por científicos del Massachusetts Institute of Technology, en 2003.

---

* A. E. Leanhardt, T. A. Pasquini, M. Saba, A. Schirotzek, Y. Shin, D. Kielpinski, D. E.Pritchard, y W. Ketterle, Cooling Bose-Einstein Condensates Below 500 Picokelvin, *Science* 2003 vol 301, p. 1513.

transferencia de energía continúa hasta que las energías cinéticas medias de los dos cuerpos se igualan, que es cuando las temperaturas se igualan. Por último, la idea expresada en la Ecuación (6.22) nos proporciona una nueva perspectiva del cero absoluto de temperatura: *es la temperatura a la que cesaría el movimiento traslacional de las moléculas.*



▲ FIGURA 6.18
Difusión de NH_3(g) y HCl(g)
El NH_3(g) se escapa del NH_3(aq) del frasco de la fotografía con la etiqueta *ammonium hidroxide* (hidróxido de amonio) y el HCl(g) se escapa de HCl(aq). Los gases se difunden uno hacia el otro y cuando se juntan, se forma un humo blanco de cloruro de amonio debido a la reacción:

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Debido a su mayor velocidad molecular media, las moléculas de NH_3 se difunden más deprisa que las de HCl. En consecuencia el humo blanco se forma próximo a la boca del frasco de HCl(aq).

6.8 Propiedades de los gases en la teoría cinético-molecular

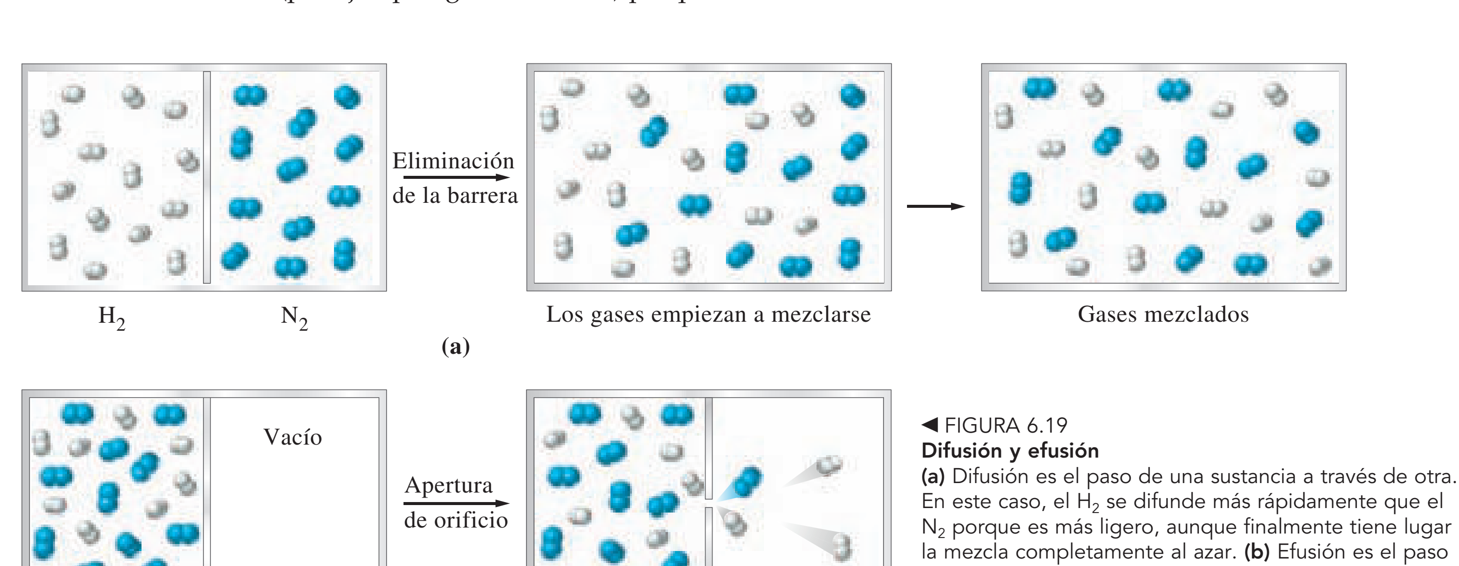
Una velocidad molecular de 1500 m/s equivale a, aproximadamente, 5400 km/h. Podría parecer que una molécula dada de un gas puede recorrer distancias muy grandes en un tiempo muy pequeño, pero este no es el caso. Cualquier molécula del gas colisiona frecuentemente con las otras moléculas y por ello cambia continuamente de dirección. Las moléculas del gas siguen una tortuosa trayectoria en zig-zag, lo que retrasa su desplazamiento desde un punto a otro del gas. Aún así, la velocidad neta con la que las moléculas del gas se mueven en una dirección determinada sí que depende de sus velocidades medias.

La **difusión** es la migración de las moléculas como resultado del movimiento molecular al azar. La Figura 6.18 muestra un fenómeno que se observa frecuentemente en un laboratorio de química. La difusión de dos o más gases da como resultado el entremezclado de las moléculas y, en un recipiente cerrado, conduce rápidamente a una mezcla homogénea, como se muestra en la Figura 6.19(a). Otro fenómeno relacionado con la difusión es la **efusión**, consistente en la salida de las moléculas del gas del recipiente que las contiene a través de un pequeño orificio. La efusión de una mezcla hipotética de dos gases se representa en la Figura 6.19(b).

La velocidad con que tiene lugar la efusión, es directamente proporcional a las velocidades moleculares, es decir, las moléculas con velocidades altas se efunden más deprisa que las moléculas con velocidades bajas. Consideremos la efusión de dos gases distintos que están a la misma temperatura y presión. Podemos comparar en primer lugar las velocidades de efusión con las velocidades cuadráticas medias y a continuación utilizar la expresión (6.20) para estas últimas.

$$\frac{\text{velocidad de efusión de A}}{\text{velocidad de efusión de B}} = \frac{(u_{cm})_A}{(u_{cm})_B} = \sqrt{\frac{3\,RT/M_A}{3\,RT/M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \qquad \textbf{(6.23)}$$

En la Ecuación (6.23) pueden utilizarse cualquier unidad adecuada para expresar la velocidad de efusión (por ejemplo, g/s, mol/min) porque las unidades se cancelan en la



◀ FIGURA 6.19
Difusión y efusión
(a) Difusión es el paso de una sustancia a través de otra. En este caso, el H_2 se difunde más rápidamente que el N_2 porque es más ligero, aunque finalmente tiene lugar la mezcla completamente al azar. **(b)** Efusión es el paso de una sustancia a través de un orificio o membrana porosa, hacia el vacío. En este caso, el H_2 por ser más ligero efunde más rápidamente que el N_2.

razón de los dos velocidades. La Ecuación (6.23) es la formulación mediante la teoría cinética de una ley del siglo diecinueve llamada **ley de Graham**.

La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. **(6.24)**

La ley de Graham tiene importantes limitaciones que se deben tener en cuenta. Puede utilizarse para describir la efusión solamente de gases a presiones muy bajas, de manera que las moléculas salgan a través del orificio individualmente y no en forma de chorro. Además el orificio debe ser muy pequeño, de manera que no tengan lugar colisiones cuando las moléculas lo atraviesan. Graham propuso su ley en 1831 para describir la difusión de gases, pero la ley realmente no puede aplicarse a la difusión. Las moléculas de un gas que se difunde experimentan colisiones unas con otras y con el gas en cuyo seno se están difundiendo. Algunas incluso se mueven en dirección opuesta a la del flujo neto. Aún así, la difusión tiene lugar y los gases de masa molar baja se difunden más deprisa que los de masa molar alta. Sin embargo, no podemos utilizar la ley de Graham para obtener predicciones cuantitativas de las velocidades de difusión .

Dos gases distintos que están a la misma temperatura, tienen el mismo valor de $\overline{e_k} = \frac{1}{2}m\overline{u^2}$. Esto significa que las moléculas con una masa (m) más pequeña tienen una velocidad (u_{cm}) mayor. Cuando la efusión tiene lugar en las condiciones restrictivas que se acaban de describir, se puede utilizar la Ecuación (6.23), para determinar cuál de los gases efunde más deprisa, cuál efunde en un tiempo más corto, cuál recorre una distancia mayor en un período de tiempo dado y así sucesivamente. La manera de hacerlo es observar que en cada caso, la razón de velocidades de efusión, tiempos, distancias, etc. es igual a la raíz cuadrada de una razón de masas molares como se indica en la Ecuación (6.25).

$$\text{razón de} \begin{cases} \text{velocidades moleculares} \\ \text{velocidades de efusión} \\ \text{tiempos de efusión} \\ \text{distancias recorridas por las moléculas} \\ \text{cantidades de gas efundido} \end{cases} = \sqrt{\text{razón de dos masas molares}} \qquad \textbf{(6.25)}$$

Al utilizar la Ecuación (6.25), primero razonamos cualitativamente sobre si la razón de las propiedades debe ser mayor o menor de la unidad. Entonces expresamos la razón de masas molares de acuerdo con ello. Los Ejemplos 6.15 y 6.16 ilustran este procedimiento.

6.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué respuesta(s) es verdadera cuando se comparan 1,0 mol de H_2(g) en condiciones estándar, y 0,50 mol de He(g) en condiciones estándar? Los dos gases tienen igual **(a)** energía cinética media de sus moléculas; **(b)** velocidades cuadráticas medias; **(c)** masas; **(d)** volúmenes; **(e)** densidades; **(f)** velocidades de efusión a través de un orificio.

Aplicaciones de la difusión

La difusión de unos gases en otros tiene muchas aplicaciones prácticas. El gas natural y el gas de petróleo licuado (GPL) son inodoros y para aplicaciones comerciales se les añade una pequeña cantidad de un compuesto orgánico gaseoso que contiene azufre y se llama metilmercaptano, CH_3SH. El mercaptano tiene un olor detectable en partes por mil millones o menos. Cuando hay una fuga, lo que puede significar un serio peligro de asfixia o explosión, podemos confiar en el aviso proporcionado por la difusión de este oloroso compuesto.

Durante la segunda guerra mundial, el proyecto Manhattan (el plan para desarrollar una bomba atómica llevado a cabo en secreto por el gobierno de los Estados Unidos) utilizó un método basado en la difusión de gases para separar el isótopo deseado ^{235}U del predominante ^{238}U. El método está basado en que el hexafluoruro de uranio, UF_6, es uno

EJEMPLO 6.15 Comparación de las cantidades de gases que efunden a través de un orificio

Si efunden $2,2 \times 10^{-4}$ mol de N_2(g) a través de un pequeño agujero en 105 s, ¿cuánto H_2(g) efundiría a través del mismo orificio en 105 s?

Planteamiento

Primero razonemos cualitativamente. Las moléculas de H_2 tienen menos masa que las moléculas de N_2, por lo que deberían efundir más rápidamente si los dos gases se encuentren a la misma temperatura. Antes de establecer la razón:

$$\frac{\text{mol } H_2 \text{ efundido}}{\text{mol } N_2 \text{ efundido}}$$

igual a $\sqrt{\text{razón de masas molares}}$, debemos asegurarnos que la razón de masas molares es *mayor que uno*.

Resolución

$$\frac{?\ \text{mol } H_2}{2,2 \times 10^{-4}\ \text{mol } N_2} = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28,014}{2,016}} = 3,728$$

$$?\ \text{mol } H_2 = 3,728 \times 2,2 \times 10^{-4} = 8,2 \times 10^{-4}\ \text{mol } H_2$$

Conclusión

Se podría estimar el resultado antes de calcularlo. Como la razón de masas molares es aproximadamente 14, la razón de velocidades de efusión es aproximadamente $\sqrt{14}$ que es un poco menos de 4. Por consiguiente, el H_2 se efunde casi cuatro veces más deprisa que el N_2, y se efundirá casi cuatro veces más en un mismo período de tiempo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En el Ejemplo 6.15, ¿cuánto O_2(g) efundiría a través del mismo orificio en 105 s?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En el Ejemplo 6.15, ¿cuánto tiempo necesitarían $2,2 \times 10^{-4}$ mol de H_2 para efundir a través del mismo orificio que $2,2 \times 10^{-4}$ mol de N_2?

EJEMPLO 6.16 Relación entre los tiempos de efusión y las masa molares

Una muestra de Kr(g) se escapa a través de un pequeño agujero en 87,3 s y un gas desconocido, en condiciones idénticas, necesita 42,9 s. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido?

Planteamiento

Como el gas desconocido efunde más deprisa, debe tener una masa molar menor que la del Kr. Antes de establecer la razón

$$\frac{\text{tiempo de efusión para gas desconocido}}{\text{tiempo de efusión para Kr}}$$

igual a $\sqrt{\text{razón de masas molares}}$, debemos estar seguros de que es menor que 1. La razón de masas molares debe escribirse con la masa molar del gas más ligero (el gas desconocido) en el numerador.

Resolución

$$\frac{\text{tiempo de efusión para gas desconocido}}{\text{tiempo de efusión para Kr}} = \frac{42,9\ \text{s}}{87,3\ \text{s}} = \sqrt{\frac{M}{M_{Kr}}} = 0,491$$

$$M = (0,491)^2 \times M_{Kr} = (0,491)^2 \times 83,80 = 20,2\ \text{g/mol}$$

Conclusión

Utilice el resultado final para trabajar al revés. La masa molar del gas desconocido es cuatro veces menor que la del Kr. Como la *velocidad de efusión* $\times 1/\sqrt{M}$, el gas desconocido se efundirá como $\sqrt{4} = 2$ veces más rápido que el Kr. Los tiempos de efusión muestran que, en efecto, el gas desconocido se efunde dos veces más rápido que el Kr.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Otro gas desconocido, en las mismas condiciones del Ejemplo 6.16, necesita 131,3 s para efundirse. ¿Cuál es la masa molar de este gas desconocido?

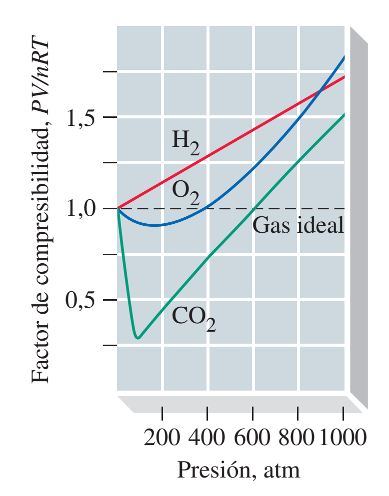
EJEMPLO PRÁCTICO B: En las mismas condiciones del Ejemplo 6.16, ¿cuánto tiempo necesitaría una muestra de gas etano, C_2H_6, para efundirse?

de los pocos compuestos de uranio que pueden obtenerse en estado gaseoso a temperaturas moderadas. Cuando el UF_6(g) a alta presión es obligado a pasar a través de un tabique que tiene millones de agujeros submicroscópicos por centímetro cuadrado, las moléculas que contienen el isótopo ^{235}U, pasan a través del tabique un poco más deprisa que las que contienen ^{238}U, como era de esperar según la Ecuación (6.25). El UF_6(g) contiene una proporción de ^{235}U con respecto a ^{238}U ligeramente mayor que antes de atravesar el tabique. El gas se ha enriquecido en ^{235}U. Llevando a cabo este proceso en varios miles de pasos, se obtiene finalmente un producto con una proporción alta de ^{235}U.

6.9 Gases no ideales (reales)

Los datos de la Tabla 6.2 son una clara evidencia de que los gases reales no son «ideales». Debemos comentar brevemente cuáles son las condiciones para el comportamiento ideal y qué puede hacerse cuando no se cumplen. Una medida útil de la desviación de un gas del comportamiento del gas ideal la proporciona el factor de compresibilidad. El *factor de compresibilidad* de un gas es el cociente PV/nRT. A partir de la ecuación del gas ideal, vemos que para un gas ideal $PV/nRT = 1$. Para un gas real, el factor de compresibilidad puede tener valores muy diferentes de la unidad. La Tabla 6.5 muestra valores del factor de compresibilidad para diversos gases a 300 K y 10 bar. Estos datos muestran que las desviaciones del gas ideal pueden ser grandes o pequeñas dependiendo del gas. A 300 K y 10 bar, el He, H_2, CO, N_2 y O_2 se comportan casi idealmente, ($PV/nRT \approx 1$), pero el NH_3 y SF_6 no, ($PV/nRT \approx 0{,}88$). En la Figura 6.20 se representa el factor de compresibilidad en función de la presión para tres gases distintos. La conclusión principal que se obtiene de esta figura es que todos los gases se comportan idealmente a presiones suficientemente bajas, digamos que por debajo de una atmósfera, pero las desviaciones aparecen a presiones mayores. A presiones muy altas, el factor de compresibilidad es siempre mayor que 1.

El comportamiento de los gases no ideales podría explicarse de la siguiente manera: la ley de Boyle predice que a presiones muy altas el volumen del gas se hace extremada-



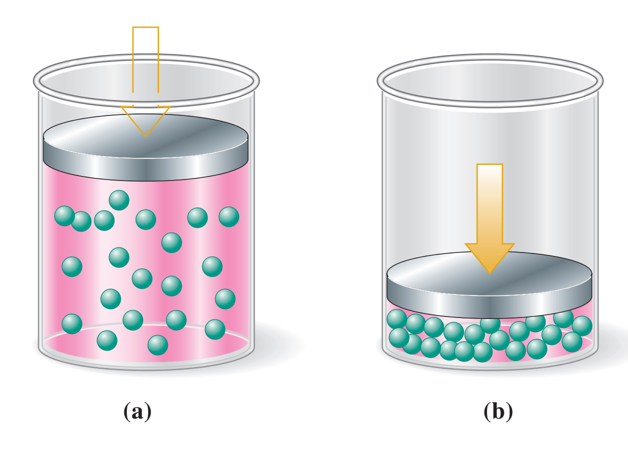
▲ FIGURA 6.20
Comportamiento de los gases reales. El factor de compresibilidad en función de la presión a 0 °C
Los valores del factor de compresibilidad inferiores a la unidad indican que las desviaciones del comportamiento de gas ideal se deben principalmente a las fuerzas intermoleculares atractivas. Los valores mayores de la unidad aparecen cuando el volumen de las moléculas del gas por sí solas es una fracción importante del volumen total del gas.

TABLA 6.5 Constantes de Van der Waals y factores de compresibilidad (a 10 bar y 300 K) de varios gases

Gas	Constantes de Van der Waals		Factor de compresibilidad
	a, bar L^2 mol^{-2}	*b*, L mol^{-1}	
H_2	0,2452	0,0265	1,006
He	0,0346	0,0238	1,005
Gas ideal	0	0	1
N_2	1,370	0,0387	0,998
CO	1,472	0,0395	0,997
O_2	1,382	0,0319	0,994
CH_4	2,303	0,0431	0,983
NF_3	3,58	0,0545	0,965
CO_2	3,658	0,0429	0,950
N_2O	3,852	0,0444	0,945
C_2H_6	5,580	0,0651	0,922
NH_3	4,225	0,0371	0,887
SF_6	5,580	0,0651	0,880
C_3H_8	9,39	0,0905	a
SO_2	7,857	0,0879	a

Las constantes de Van der Waals son de *CRC Handbook of Chemistry and Physics,* 83rd ed., David R. Lide (ed.)., Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2002. Los factores de compresibilidad se han calculado a partir de los datos del Chemistry WebBook del National Institute of Standards and Technology (NIST); disponible on line http://webbook.nist.gov/chemistry/.

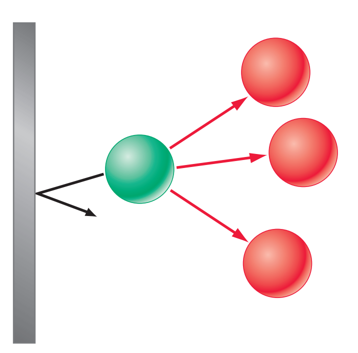
[a] A 10 bar y 300 K, C_3H_8 y SO_2 son líquidos.



▲ FIGURA 6.21
Efecto del tamaño de las moléculas
(a) Una importante fracción del espacio está vacío y el gas todavía puede comprimirse a volúmenes menores. **(b)** Las moléculas ocupan la mayor parte del espacio disponible. El volumen del sistema es solo ligéramente mayor que el volumen total de las moléculas.

mente pequeño, acercándose a cero. Sin embargo, esto no puede ser así, porque las moléculas por sí solas ocupan un espacio y son prácticamente incompresibles como se sugiere en la Figura 6.21. Debido al tamaño finito de las moléculas, el producto PV a altas presiones, es mayor de lo predicho para un gas ideal y el factor de compresibilidad se hace mayor que 1. También debemos tener en cuenta la existencia de las fuerzas intermoleculares en gases. La Figura 6.22 muestra que, debido a las fuerzas atractivas existentes entre las moléculas, la fuerza de las colisiones de las moléculas del gas con las paredes del recipiente es menor de lo esperado para un gas ideal. Las fuerzas intermoleculares de atracción son responsables de los factores de compresibilidad menores que 1. Estas fuerzas son más importantes a temperaturas bajas, cuando el movimiento molecular de traslación es más lento. Resumiendo:

- Los gases tienden a comportarse *idealmente a temperaturas altas y presiones bajas.*
- Los gases tienden a comportarse *no idealmente a temperaturas bajas y presiones altas*.



▲ FIGURA 6.22
Fuerzas intermoleculares atractivas
Las fuerzas atractivas que las tres moléculas rojas ejercen sobre la molécula verde, hacen que esta última choque con la pared ejerciendo una fuerza menor que si no hubiese atracciones.

La ecuación de Van der Waals

Hay muchas ecuaciones que pueden utilizarse para los gases reales, ecuaciones que pueden aplicarse en un intervalo de temperaturas y presiones más amplio que el de la ecuación del gas ideal. Estas ecuaciones no son tan generales como la ecuación del gas ideal y contienen términos que adoptan valores específicos, pero distintos, para cada gas. Estas ecuaciones deben introducir la corrección del volumen asociado con las propias moléculas y las fuerzas intermoleculares de atracción. De todas las ecuaciones utilizadas por los químicos para modelar el comportamiento de los gases reales, la **ecuación de Van der Waals**, Ecuación (6.26), es la más simple de usar y de interpretar.

◀ La ecuación de Van der Waals reproduce el comportamiento de los gases con moderada exactitud. Es más exacta para los gases con moléculas esféricas con momento dipolar pequeño. Las formas moleculares y los momentos dipolares se estudiarán en el Capítulo 10.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \textbf{(6.26)}$$

La ecuación incorpora dos parámetros moleculares, a y b, cuyos valores varían de unas moléculas a otras, como se muestra en la Tabla 6.5.

La ecuación de Van der Waals y la ecuación del gas ideal tienen las dos la misma forma: *factor presión* × *factor volumen* = nRT. La ecuación de Van der Waals utiliza un factor presión modificado, $P + an^2/V^2$, en lugar de P y un factor volumen modificado, $V - nb$, en lugar de V. En el factor volumen modificado, el término nb tiene en cuenta el volumen de las moléculas. El parámetro b, llamado *volumen excluido por mol*, es aproximadamente igual al volumen que un mol de gas ocupa cuando se condensa a líquido. Como las moléculas no son masas puntuales, el volumen del recipiente no puede ser menor que nb, y

el volumen del recipiente disponible para el movimiento molecular es $V - nb$. Como se sugiere en la Figura 6.21(b), el volumen disponible para el movimiento molecular es bastante pequeño a altas presiones.

Para explicar el significado del término an^2/V^2 en el factor presión modificado, es conveniente despejar la P en la Ecuación (6.26):

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Cuando V no es demasiado pequeño, el primer término de la ecuación anterior es aproximadamente igual a la presión ejercida por un gas ideal: $nRT/(V - nb) \approx nRT/V = P_{ideal}$. La expresión anterior para P predice que la presión ejercida por un gas real será menor que la de un gas ideal. La Figura 6.22 muestra que, debido a las fuerzas atractivas, las moléculas próximas a las paredes del recipiente son atraídas por las moléculas detrás de ellas, y como resultado, el gas ejerce menos fuerza sobre las paredes del recipiente. El término an^2/V^2 tiene en cuenta la disminución de presión debida a las fuerzas intermoleculares. En 1873, el físico holandés Johannes Van der Waals razonó que la disminución de presión debida a las fuerzas intermoleculares debía ser proporcional al cuadrado de la concentración, y por ello tenía que representarse por an^2/V^2. La constante de proporcionalidad, a, es una medida de la intensidad de las atracciones entre moléculas.

► En el Capítulo 12 se estudian las fuerzas intermoleculares atractivas con más detalle y se establece por qué la intensidad de las fuerzas intermoleculares atractivas aumenta con el tamaño molecular.

La Tabla 6.5 muestra que los valores de a y de b, aumentan con los tamaños moleculares. Cuanto más pequeños son los valores de a y de b, más se parece el gas a un gas ideal. Las desviaciones de la idealidad, expresadas por el factor de compresibilidad se hacen más importantes cuando los valores de a y de b, aumentan su valor. En el Ejemplo 6.17 calculamos la presión de un gas real utilizando la ecuación de Van der Waals. Resolver la ecuación para obtener n o V es más difícil (veáse el Ejercicio 121).

EJEMPLO 6.17 Cálculo de la presión de un gas utilizando la ecuación de Van der Waals

Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión que ejerce 1,00 mol de $Cl_2(g)$ cuando se encuentra ocupando un volumen de 2,00 L a 273 K. Los valores de a y b son: $a = 6{,}49\ L^2\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}0562\ L\ mol^{-1}$.

Planteamiento

Esta es una aplicación directa de la Ecuación (6.26). Es importante incluir todas las unidades y asegurarse que se cancelan adecuadamente.

Resolución

Despeje P en la Ecuación (6.26).

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Ahora sustituya en la ecuación, los siguientes valores;

$$n = 1{,}00\ \text{mol};\ V = 2{,}00\ \text{L};\ T = 273\ \text{K};\ R = 0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

$$n^2 a = (1{,}00)^2\ \text{mol}^2 \times 6.49\frac{\text{L}^2\ \text{atm}}{\text{mol}^2} = 6{,}49\ \text{L}^2\ \text{atm}$$

$$nb = 1{,}00\ \text{mol} \times 0{,}0562\ \text{L mol}^{-1} = 0{,}0562\ \text{L}$$

$$P = \frac{1{,}00\ \text{mol} \times 0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{(2.00 - 0.0562)\text{L}} - \frac{6{,}49\ \text{L}^2\ \text{atm}}{(2{,}00)^2\ \text{L}^2}$$

$$P = 11{,}5\ \text{atm} - 1{,}62\ \text{atm} = 9{,}9\ \text{atm}$$

Conclusión

La presión calculada con la ecuación del gas ideal es 11,2 atm. Si se incluye solamente el término b en la ecuación de Van der Waals, se obtiene un valor de 11,5 atm. La inclusión del término a rebaja la presión calculada en 1,62 atm. En las condiciones de este problema, las fuerzas intermoleculares de atracción son la causa principal de las desviaciones del comportamiento ideal. Aunque la desviación de la idealidad es bastante grande, en la resolución de problemas se supone, muchas veces, que la ecuación del gas ideal da resultados satisfactorios.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Sustituya el $Cl_2(g)$ por $CO_2(g)$ en el Ejemplo 6.17. Los valores de a y b son: $a = 3{,}66$ L^2 bar mol^{-2} y $b = 0{,}0427$ L mol^{-1}. ¿Cuál de los gases, Cl_2 o CO_2, presenta una desviación mayor del comportamiento del gas ideal? (*Sugerencia*: ¿para qué gas hay una diferencia mayor entre la presión calculada con la ecuación del gas ideal y la calculada con la ecuación de Van der Waals?)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Sustituya el $Cl_2(g)$ por CO(g) en el Ejemplo 6.17. Los valores de a y b son: $a = 1{,}47$ L^2 bar mol^{-2} y $b = 0{,}0395$ L mol^{-1}. Incluyendo al CO_2 del Ejemplo práctico 6.17A, ¿cuál de los tres gases, Cl_2, CO_2, ó CO, presenta una desviación mayor del comportamiento del gas ideal?

6.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dadas las densidades de tres gases a 20,0 °C y 1 atm: O_2, 1,331 g/L; OF_2, 2,26 g/L; NO, 1,249 g/L, ordénelos por orden creciente de cumplimiento de la ecuación del gas ideal. [*Sugerencia:* ¿Qué propiedad se puede calcular y comparar con los valores dados?

www.masteringchemistry.com

La capa de gases que rodean la Tierra forman nuestra atmósfera. No solo nos proteje de las radiaciones dañinas sino que juega un papel esencial moviendo el agua, que es esencial para la vida, de los oceanos a la tierra. En el Atencion a… (Focus on) del Capítulo 6 en la página web de Mastering Chemistry se explican las regiones y la composición de la atmósfera de la Tierra.

Resumen

6.1 Propiedades de los gases: presión del gas. Un gas se describe por medio de su **presión**, temperatura, volumen y cantidad. La presión del gas se mide fácilmente si se la compara con la presión ejercida por una columna de un líquido, generalmente mercurio (Ecuación 6.2). La presión ejercida por una columna de mercurio en un **barómetro**, denominada **presión barométrica**, es igual a la presión de la atmósfera (Fig. 6.4). Las presiones de otros gases se miden con un **manómetro** (Fig. 6.5). La presión puede expresarse en diversas unidades (Tabla 6.1), incluyendo el **pascal** (**Pa**) y el **kilopascal** (**kPa**), que son las unidades SI. También se utilizan el **bar**, el **milimetro de mercurio** (**mmHg**), el **torr** (**Torr**), siendo 1 Torr = 1 mmHg; y la **atmósfera** (**atm**) que es 1 atm = 760 mmHg = 760 Torr.

6.2 Las leyes elementales de los gases. Las leyes elementales más comunes de los gases son la **ley de Boyle**, que relaciona la presión y el volumen del gas (Ecuación 6.5 y Fig. 6.6); la **ley de Charles**, que relaciona el volumen y la temperatura del gas (Ecuación 6.8 y Fig. 6.7); y la **ley de Avogadro** que relaciona el volumen y la cantidad del gas. Varios conceptos importantes tienen su origen en las leyes elementales de los gases: la escala de temperatura (**absoluta**) **Kelvin** (Ecuación 6.6), las **condiciones estándar de temperatura y presión** y el volumen molar de un gas en condiciones estándar, 22,7 L/mol (Ecuación 6.10).

6.3 Combinación de las leyes de los gases: ecuación del gas ideal y ecuación general de los gases. Las leyes elementales de los gases pueden combinarse resultando la **ecuación del gas ideal**: $PV = nRT$ (Ecuación 6.11), donde R es la **constante de los gases**. Un gas cuyo comportamiento se puede describir con esta ecuación se conoce como **gas ideal** o **gas perfecto**. La ecuación del gas ideal se puede resolver para cualquiera de las variables cuando se conocen las demás. La **ecuación general de los gases** (Ecuación 6.12) es una variante útil de la ecuación del gas ideal para describir el comportamiento de un gas, cuando unas variables se mantienen constantes y las otras varían.

6.4 Aplicaciones de la ecuación del gas ideal. Una aplicación importante de la ecuación del gas ideal es la determinación de masas moleculares (Ecuación 6.13) y densidades de gases (Ecuación 6.14).

6.5 Los gases en las reacciones químicas. Puesto que la ecuación del gas ideal relaciona el volumen de un gas, a una temperatura y presión dadas, con la cantidad de gas, esta ecuación se suele utilizar en los cálculos estequiométricos de las reacciones que incluyen gases. En los cálculos basados en los volúmenes de dos gases, reactivos o productos, medidos a

la misma temperatura y presión, se puede aplicar la **ley de los volúmenes de combinación**.

6.6 Mezclas de gases. La ecuación del gas ideal se aplica tanto a mezclas de gases como a los gases puros. El principio general es que cada gas se expande hasta llenar el recipiente, ejerciendo la misma presión que si estuviese solo en el recipiente; esta es la **ley de Dalton de las presiones parciales** (Figura 6.12). La presión total es la suma de estas **presiones parciales** (Ecuación 6.16). Un concepto de mucha utilidad en mezclas de gases, es la **fracción molar**, o fracción de moléculas de cada componente en una mezcla (Ecuación 6.17). La recogida de gases sobre agua es un procedimiento habitual (Figura 6.13) que permite aislar el gas que se desea obtener, mezclado con vapor de agua.

6.7 Teoría cinético-molecular de los gases. La **teoría cinético-molecular** conduce a una relación básica (Ecuación 6.18) a partir de la cual se pueden establecer otras relaciones entre la **velocidad cuadrática media** de las moléculas (u_{cm}), la temperatura y la masa molar del gas (Ecuación 6.20) y la energía cinética traslacional media de las moléculas y la temperatura Kelvin (Ecuación 6.21). Otro concepto importante es la distribución de velocidades moleculares (Figuras 6.15 y 6.16).

6.8 Propiedades de los gases en la teoría cinético-molecular. Por otra parte, la teoría cinético-molecular permite describir la **difusión** y **efusión** de gases (Figura 6.19). Con la aproximación de la **ley de Graham**, se pueden determinar masas molares midiendo velocidades de efusión (Ecuación 6.23).

6.9 Gases no ideales (reales). Los gases reales generalmente tienen comportamiento ideal solo a temperaturas altas y presiones bajas, debido al tamaño de sus moléculas y a las fuerzas intermoleculares atractivas (Figuras 6.21 y 6.22). Hay otras ecuaciones de estado, como la **ecuación de Van der Waals** (Ecuación 6.26) que tienen en cuenta los factores que producen el comportamiento no ideal de los gases, y resultan adecuadas cuando falla la ecuación del gas ideal.

Ejemplo de recapitulación

La combustión de 1,110 g de un hidrocarburo gaseoso produce 3,613 g de CO_2 y 1,109 g de H_2O, y no hay más productos. Una muestra de 0,288 g de este hidrocarburo ocupa un volumen de 131 mL a 24,8 °C y 753 mmHg. Escriba una posible fórmula estructural de este compuesto.

Planteamiento

Determine la fórmula empírica utilizando los datos para la combustión de 1,110 g de hidrocarburo, y el método del Ejemplo 3.6. Sustituya los datos $P - V - T$ de la muestra de 0,288 g, en la Ecuación 6.13 para determinar la masa molar y la masa molecular del hidrocarburo. Comparando la masa de la fórmula empírica y la masa molecular, establezca la fórmula molecular. A continuación escriba la fórmula estructural que sea consistente con la fórmula molecular.

Resolución

Calcule el número de moles de C y H en la muestra de 1,110 g de hidrocarburo basándose en las masas de CO_2 y H_2O obtenidos en su combustión.

$$? \text{ mol C} = 3{,}613 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44{,}01 \text{ g CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0{,}08209 \text{ mol C}$$

$$? \text{ mol H} = 1{,}109 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18{,}02 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0{,}1231 \text{ mol H}$$

Utilice estas cantidades como subíndices provisionales de la fórmula.

$$C_{0{,}08209}H_{0{,}1231}$$

Divida cada subíndice provisional por el más pequeño de los dos, para obtener la fórmula empírica.

$$C_{\frac{0{,}08209}{0{,}08209}}H_{\frac{0{,}1231}{0{,}08209}}$$

$$CH_{1{,}500} = C_2H_3$$

Para determinar la masa molar utilice la Ecuación 6.13 modificada.

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0{,}288 \text{ g} \times 0{,}08206 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (24{,}8 + 273{,}2) \text{ K}}{(753 \text{ mmHg} \times 1 \text{ atm}/760 \text{ mmHg}) \times 0{,}131 \text{ L}} = 54{,}3 \text{ g mol}^{-1}$$

La masa de la fórmula empírica es:

$$\left(2 \text{ átomos de C} \times \frac{12{,}0 \text{ u}}{1 \text{ átomo de C}}\right) + \left(3 \text{ átomos de H} \times \frac{1{,}01 \text{ u}}{1 \text{ átomo de H}}\right) = 27{,}0 \text{ u}$$

La masa molar basada en la fórmula empírica, 27,0 g mol^{-1} es casi exactamente, la mitad de la masa molar observada, 53,4 g mol^{-1}. Por tanto, la fórmula molecular del hidrocarburo es:

$$C_{2\times 2}H_{2\times 3} = C_4H_6$$

El alcano de cuatro carbonos es el butano, C_4H_{10}. Eliminando 4 átomos de H se obtiene la fórmula C_4H_6 que se consigue insertando dos dobles enlaces C—C.

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \quad \text{o} \quad H_2C{=}C{=}CH{-}CH_3$$

Hay dos posibilidades más introduciendo un enlace triple C—C.

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 \quad \text{o} \quad H_3C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

Conclusión

La combinación de datos de combustión y datos de gases conduce a una fórmula molecular con certeza. Sin embargo, debido a la isomería, no se puede determinar la fórmula estructural. Lo más que se puede hacer es dar las cuatro posibles fórmulas estructurales dadas, aunque todavía podría haber alguna otra estructura basada en un anillo de cuatro átomos de C, por ejemplo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Cuando una muestra de 0,5120 g de un hidrocarburo gaseoso se quema en exceso de oxígeno, se obtienen 1,687 g de CO_2 y 0,4605 g de H_2O. La densidad del compuesto, en forma de vapor, es 1,637 g/L a 25 °C y 101,3 kPa. Determine la fórmula molecular del hidrocarburo y escriba las posibles fórmulas estructurales de la molécula.

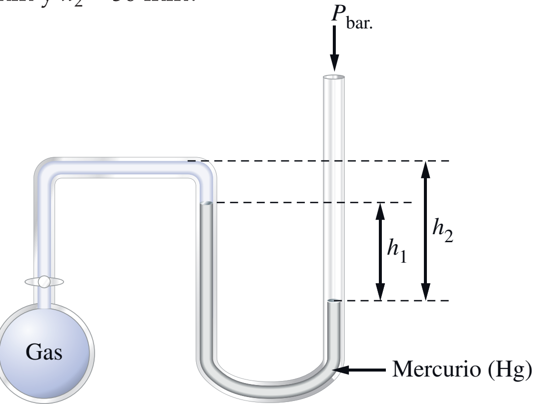
EJEMPLO PRÁCTICO B: Un compuesto orgánico contiene solo C, H, N y O. Cuando se quema el compuesto en oxígeno y con el catalizador adecuado, se obtiene nitrógeno gas (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O). Una muestra de 0,1023 g de este compuesto produce 151,2 mg CO_2, 69,62 mg H_2O, y 9,62 mL de N_2(g) a 0,00 °C y 1,00 atm. La densidad del compuesto, en forma de vapor, es 3,57 g L^{-1} a 127 °C y 748 mmHg. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

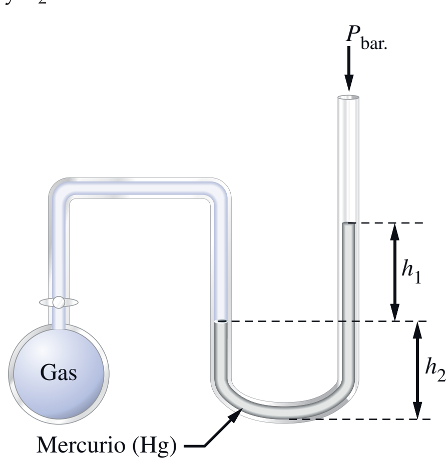
Ejercicios

La presión y su medida

1. Convierta cada presión en una presión equivalente en atmósferas: **(a)** 736 mmHg; **(b)** 0,776 bar; **(c)** 892 Torr; **(d)** 225 kPa.
2. Calcule la altura que debe tener una columna de mercurio para producir una presión: **(a)** de 0,984 atm; **(b)** de 928 Torr; **(c)** igual a la de una columna de agua de 142 pies de altura.
3. Calcule la altura en metros de una columna de benceno líquido ($d = 0{,}879$ g/cm^3) que se necesita para ejercer una presión de 0,970 atm.
4. Calcule la altura en metros de una columna de glicerina líquida ($d = 0{,}879$ g/cm^3) que se necesita para ejercer la misma presión que 3,02 m de CCl_4(l) ($d = 1059$ g/cm^3).
5. ¿Cuál es la presión del gas (en mmHg) dentro del aparato que se reproduce a continuación, si $P_{bar.} = 740$ mmHg, $h_1 = 30$ mm y $h_2 = 50$ mm?



6. ¿Cuál es la presión del gas (en mmHg) dentro del aparato que se reproduce a continuación, si $P_{bar.} = 740$ mmHg, $h_1 = 30$ mm y $h_2 = 40$ mm?



7. A veces se expresa una presión en unidades de *masa* por unidad de área en vez de *fuerza* por unidad de área. Exprese $P = 1$ atm en kg/cm^2.
(*Sugerencia:* ¿cómo se relaciona la masa en kg con la fuerza?)
8. Exprese $P = 1$ atm en libras por pulgada cuadrada (psi).
(*Sugerencia: veáse* el ejercicio 7.)

Las leyes elementales de los gases

9. Una muestra de O_2(g) tiene un volumen de 26,7 L a 762 Torr. ¿Cuál es el nuevo valor del volumen cuando, manteniendo constantes la temperatura y la cantidad del gas, **(a)** se disminuye la presión hasta 385 Torr; **(b)** se aumenta la presión hasta 3,68 atm?
10. Una muestra de 886 mL de Ne(g) está a 752 mmHg y 26 °C. ¿Cuál será el nuevo valor del volumen cuando, manteniendo constantes la presión y la cantidad del gas, **(a)** se aumenta la temperatura hasta 98 °C; **(b)** se disminuye la temperatura hasta −20 °C?
11. Si se enfrían 3,0 L de oxígeno gas a 177 °C, a presión constante, hasta que su volumen se reduce a 1,5 L, ¿cuál será la temperatura final?
12. Se desea aumentar el volumen de una cierta cantidad de gas desde 725 mL a 2,25 L, manteniendo constante la temperatura. Si la presión inicial es 105 kPa, ¿ qué valor de la presión debe alcanzarse?
13. Una botella de gases de 35,8 L llena de Ar(g) se conecta a un depósito de 1875 L en el que se ha hecho el vacío. Si la temperatura se mantiene constante y la presión final es 721 mmHg, ¿cuál debe haber sido la presión original del gas en la botella, expresada en atmósferas?
14. Una muestra de N_2(g) ocupa un volumen de 42,0 mL bajo una cierta presión barométrica. Al aumentar la presión en 85 mmHg, el volumen se reduce hasta 37,7 mL. ¿Cuál es la presión atmosférica, expresada en milímetros de mercurio?
15. Un globo metereológico lleno de He, tiene un volumen de $2{,}00 \times 10^3$ m^3 al nivel del suelo, donde la presión atmosférica es 1,000 atm y la temperatura, 27 °C. Cuando el globo se eleva a un punto donde la presión atmosférica es 0,340 atm, su volumen aumenta a $5{,}00 \times 10^3$ m^3, ¿cuál es la temperatura a esa altitud?
16. Las fotografías muestran la contracción de un globo lleno de gas argón cuando se enfría con nitrógeno líquido. ¿Hasta qué fracción de su volumen original se contraerá el globo si se enfría desde una temperatura ambiente de 22 °C hasta una temperatura final de −22 °C?

17. ¿Cuál es la masa de gas argón en un volumen de 75,0 L en condiciones estándar?
18. ¿Qué volumen de gas cloro en condiciones estándar, contiene 250,0 g de gas?
19. Se obtiene una muestra de 27,6 mL en condiciones estándar de PH_3(g), gas utilizado en la obtención de productos químicos ignífugos.
    (a) ¿Cuál es la masa del gas, expresada en miligramos?
    (b) ¿Cuántas moléculas de PH_3 hay en la muestra?
20. Se obtiene una muestra de gas radón que tiene $5{,}0 \times 10^{17}$ átomos.
    (a) ¿Cuál es la masa de esta muestra, expresada en microgramos?
    (b) ¿Cuál es el volumen de la muestra en condiciones estándar, expresado en microlitros?
21. Se llevó una bolsa de patatas fritas, comprada en una playa, a una excursión en las montañas. Durante la excursión, la bolsa se hinchó, hasta casi reventar. Utilice sus conocimientos sobre el comportamiento de los gases para explicar este fenómeno.
22. Los buceadores saben que no deben ascender rápidamente desde gran profundidad debido a un problema causado porque el aire a presión se disuelve mejor en la sangre y que veremos en el Capítulo 13. Otra cuestión es que deben exhalar aire constantemente durante el ascenso para evitar los daños en los pulmones y en los vasos sanguíneos. Describa lo que les sucedería a los pulmones de un buceador que inhalase aire a presión a una profundidad de 30 metros y mantuviese la respiración durante el ascenso a la superficie.

Ecuación general de los gases

23. Una muestra de gas tiene un volumen de 4,25 L a 25,6 °C y 748 mmHg. ¿Cuál será el volumen de este gas a 26,8 °C y 742 mmHg?
24. Una muestra de 10,0 g de un gas tiene un volumen de 5,25 L a 25 °C y 762 mmHg. Si a este volumen *constante* de 5,25 L, se añaden 2,5 g del mismo gas y se eleva la temperatura a 62 °C, ¿cuál será la nueva presión del gas?
25. Un recipiente de volumen constante contiene 12,5 g de un gas a 21 °C. Si la presión del gas permanece constante mientras la temperatura se eleva hasta 210 °C, ¿cuántos gramos de gas deben abandonar el recipiente?
26. Una botella de gases de 34,0 L contiene 305 g de O_2(g) a 22 °C. Si la temperatura permanece constante, ¿cuántos gramos de O_2(g) deben abandonar la botella para que la presión se reduzca hasta 1,15 atm?

Ecuación del gas ideal

27. ¿Cuál es el volumen, en mililitros, ocupado por 89,2 g de CO_2(g) a 37 °C y 737 mmHg?
28. Una botella de gases de 12,8 L contiene 35,8 g de O_2(g) a 46 °C. ¿Cuál es la presión de este gas, expresada en atmósferas?
29. El Kr(g) alojado en una botella de 18,5 L ejerce una presión de 11,2 atm a 28,2 °C. ¿Cuántos gramos de gas hay en la botella?
30. Un cilindro con un volumen constante de 72,8 L conteniendo 7,41 g de He se calienta hasta alcanzar una presión de 3,50 atm. ¿Cuál es la temperatura final, expresada en grados Celsius?
31. Un sistema de vacío del laboratorio es capaz de evacuar un recipiente hasta que la cantidad de gas remanente es $5{,}0 \times 10^9$ moléculas por metro cúbico. ¿Cuál es la presión residual, en pascales?
32. ¿Cuál es la presión, expresada en pascales ejercida por 1242 g de CO(g) confinados en un recipiente cilíndrico de 25,0 cm de diámetro y 1,75 m de altura a −25 °C?

33. ¿Cuál es el volumen molar de un gas ideal a **(a)** 25 °C y 1,00 atm; (**b**) 100 °C y 748 Torr?

34. ¿A qué temperatura el volumen molar de un gas ideal es 22,4 L, si la presión del gas es 2,5 atm?

Determinación de masas molares

35. Una muestra de 0,418 g de gas ocupa un volumen de 115 mL a 66,3 °C y 743 mmHg. ¿Cuál es la masa molar de este gas?

36. ¿Cuál es la masa molar de un gas que tiene una densidad de 0,841 g/L a 415 K y 725 Torr?

37. ¿Cuál es la fórmula molecular de un fluoruro de azufre gaseoso que contiene 70,4 por ciento de F y tiene una densidad de 4,5 g/L a 20° C y 1 atm?

38. Una muestra de 2,650 g de un compuesto gaseoso ocupa 428 mL a 24,3 °C y 742 mmHg. La composición centesimal del compuesto es 15,5 por ciento en masa de C, 23,0 por ciento en masa de Cl y 61,5 por ciento en masa de F. ¿Cuál es su fórmula molecular?

39. Un hidrocarburo gaseoso que pesa 0,231 g ocupa un volumen de 102 mL a 23 °C y 749 mmHg. ¿Cuál es la masa molar del compuesto? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse sobre su fórmula molecular?

40. Un recipiente de vidrio de 132,10 mL pesa 56,1035 g después de haberse hecho el vacío y 56,2445 g cuando se llena con el hidrocarburo gaseoso acetileno a 749,3 mmHg y 20,02 °C. ¿Cuál es la masa molar del acetileno? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse sobre su fórmula molecular?

Densidades de gases

41. Para una determinada aplicación se necesita N_2(g) con una densidad de 1,80 g/L a 32 °C. ¿Cuál debe ser la presión de N_2(g), expresada en milímetros de mercurio? ¿Cuál es el volumen molar en estas condiciones?

42. El monocloroetileno se utiliza para obtener cloruro de polivinilo (PVC). Calcule la masa molar del monocloroetileno sabiendo que tiene una densidad de 2,56 g/L a 22,8 °C y 756 mmHg. ¿Cuál es el volumen molar en estas condiciones?

43. Para que un globo lleno de un gas ascienda en el aire, la densidad del gas del globo debe ser inferior a la del aire.
(a) Considere que el aire tiene una masa molar de 28,96 g/mol y calcule la densidad del aire (en g/L) a 25 °C y 1 atm.
(b) Demuestre mediante cálculos que un globo lleno de dióxido de carbono a 25 °C y 1 atm no puede elevarse en aire a 25 °C.

44. Calcule la temperatura mínima a la que debería haberse calentado el globo descrito en la parte (b) del Ejercicio 43 para que ascendiese en el aire. Desprecie la masa del globo.

45. La densidad del vapor de fósforo a 310 °C y 775 mmHg, es 2,64 g/L. ¿Cuál es la fórmula molecular del fósforo en estas condiciones?

46. Un hidrocarburo, que tiene 82,7 por ciento en masa de C y 17,3 por ciento en masa de H, tiene una densidad de 2,33 g/L a 23 °C y 746 mmHg. ¿Cuál es la fórmula molecular de este hidrocarburo?

Los gases en las reacciones químicas

47. ¿Qué volumen de O_2(g) se consume en la combustión de 75,6 L de C_3H_8(g) si se miden ambos gases en condiciones estándar?

48. ¿Cuántos litros de H_2(g) en condiciones estándar se obtienen por gramo de Al(s) consumido según la siguiente reacción?

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

49. Una muestra de carbón contiene 3,28 por ciento en masa de S. Cuando se quema el carbón, el azufre se convierte en SO_2(g). ¿Qué volumen de SO_2(g), medido a 23 °C y 738 mmHg se obtiene al quemar $1{,}2 \times 10^6$ kg de este carbón?

50. Un método para eliminar el CO_2(g) en una nave espacial consiste en hacer reaccionar el CO_2 con LiOH. ¿Cuántos litros de CO_2(g) a 25,9 °C y 751 mmHg pueden eliminarse por cada kilogramo de LiOH consumido?

$$2\,LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

51. Cuando se calientan 3,57 g de una mezcla de KCl y $KClO_3$ se descomponen, obteniéndose 119 mL de O_2(g), medidos a 22,4 °C y 738 mmHg. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $KClO_3$ en la muestra?

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

52. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se utiliza para desinfectar lentes de contacto.

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Calcule el volumen de O_2(g) en mililitros, a 22 °C y 752 mmHg, que puede liberarse de 10,0 mL de disolución acuosa conteniendo 3,00 por ciento en masa de H_2O_2. La densidad de la disolución acuosa de H_2O_2 es 1,01 g/mL.

53. Calcule el volumen de H_2(g), medido a 26 °C y 751 Torr, que hace falta para reaccionar con 28,5 L de CO(g), medidos a 0 °C y 760 Torr, según la reacción

$$3\,CO(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 3\,H_2O(l)$$

54. El proceso Haber es el principal método para fijar el nitrógeno (conversión del N_2 en compuestos nitrogenados).

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

Suponga que los reactivos gaseosos se transforman por completo en NH_3(g) y que los gases se comportan idealmente.
(a) ¿Qué volumen de NH_3(g) puede obtenerse a partir de 152 L de N_2(g) y 313 L de H_2(g) medidos a 315 °C y 5,25 atm?
(b) ¿Qué volumen de NH_3(g), medido a 25 °C y 727 mmHg, puede obtenerse a partir de 152 L de N_2(g) y 313 L de H_2(g), medidos a 315 °C y 5,25 atm?

Mezclas de gases

55. ¿Qué volumen, expresado en litros, ocupa una mezcla de 15,2 g de Ne(g) y 34,8 g de Ar(g) a 7,15 atm de presión y 26,7 °C?

56. Un globo lleno de H_2(g) a 0,0 °C y 1,00 atm, tiene un volumen de de 2,24 L. Se añaden al globo 0,10 mol de He(g) y se aumenta la temperatura hasta 100 °C, manteniendo constantes la presión y la cantidad de gas. ¿Cuál es el volumen final del gas?

57. Una botella de gases de 53,7 L de volumen contiene N_2(g) a 28,2 atm y 26 °C. ¿Cuántos gramos de Ne(g) debemos añadir a esta botella para que la presión total sea 75,0 atm?

58. Un recipiente de 2,35 L conteniendo H_2(g) a 762 mmHg y 24 °C se conecta a otro recipiente de 3,17 L conteniendo He(g) a 728 mmHg y 24 °C. Después de la mezcla, ¿cuál es la presión total del gas, expresada en milimetros de mercurio, si la temperatura permanece constante a 24 °C?

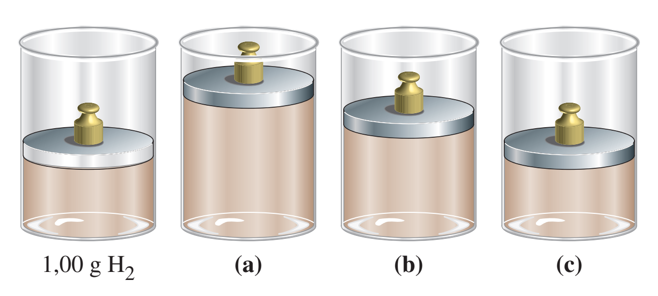
59. ¿Cuál de las siguientes acciones debería emprender para establecer una presión de 2,00 atm en una botella de gases de 2,24 L que contiene 1,60 g de O_2(g) a 0 °C? **(a)** añadir 1,60 g de O_2(g); **(b)** liberar 0,80 g de O_2(g); **(c)** añadir 2,00 g de He; **(d)** añadir 0,60 g de He.

60. Una mezcla de 4,0 g de H_2(g) y 10,0 g de He(g), se mantiene a 0 °C en un matraz de 4,3 L.
(a) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?
(b) ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

61. Un recipiente de 2,00 L se llena con Ar(g) a 752 mmHg y 35 °C. A continuación se le añade una muestra de 0,728 g del vapor C_6H_6.
(a) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?
(b) ¿Cuál es la presión parcial del Ar y la de C_6H_6?

62. El aire exhalado (expirado) es distinto del aire normal. Un análisis del aire expirado a 37 °C y 1,00 atm, expresado en porcentajes en volumen es: 74,2 por ciento de N_2; 15,2 por ciento de O_2; 3,8 por ciento de CO_2; 5,9 por ciento de H_2O y 0,9 por ciento de Ar. La composición del aire normal se da en el Ejemplo práctico 6.12B.
(a) ¿Cuál es la razón de las presiones parciales de CO_2(g) en el aire expirado y en el aire ordinario?
(b) La densidad del aire expirado ¿es mayor o menor que la del aire ordinario a la misma temperatura y presión? Razone su respuesta.
(c) Confirme su respuesta al apartado **(b)** calculando las densidades del aire expirado y del aire expirado a 37 °C y 1,00 atm.

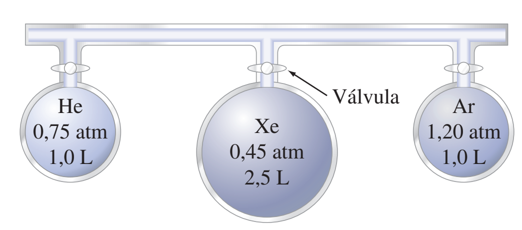
63. En la parte izquierda de la figura que se muestra a continuación, se mantienen 1,00 g de H_2(g) a 1 atm de presión en un cilindro cerrado por un pistón que se mueve libremente. ¿Cuál de los tres esquemas que se muestran a la derecha representa la mezcla obtenida cuando se añade 1,00 g de He(g)? Razone su respuesta.



64. En la figura anterior 1,00 g de H_2(g) a 1 atm de presión y 300 K se mantiene en un cilindro cerrado por un pistón que se mueve libremente. ¿Cuál de los tres esquemas que se muestran a la derecha representa la mezcla obtenida cuando se añaden 0,50 g de H_2 (g) y la temperatura se reduce a 275 K? Razone su respuesta.

65. Una muestra de 4,0 L de O_2(g) tiene una presión de 1,0 atm. Una muestra de 2,0 L de N_2(g) tiene una presión de 2,0 atm. Si estas dos muestras se mezclan y se comprimen después en un recipiente de 2,0 L, ¿cuál es la presión final de la mezcla? Supóngase que la temperatura se mantiene constante.

66. En la figura que se muestra a continuación se muestra el contenido y presión de tres balones de gas conectados entre sí por un tubo.



Cuando se abren las tres válvulas, la presión final es 0,675 atm. ¿Cuál es el volumen del tubo de conexión? Supóngase que la temperatura se mantiene constante.

Recogida de gases sobre líquidos

67. Una muestra de 1,65 g de Al reacciona con HCl en exceso y el H_2 liberado se recoge sobre agua a 25 °C y a una presión barométrica de 744 mmHg. ¿Cuál es el volumen de la mezcla de gases que se recoge, expresado en litros?

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

68. Una muestra de 89,3 mL de O_2(g) húmedo se recoge sobre agua a 21,3 °C y a una presión barométrica de 756 mmHg (presión de vapor del agua a 21,3 °C = 19 mmHg). **(a)** ¿Cuál es la presión parcial de O_2(g) en la muestra recogida? (exprese la presión en mmHg) **(b)** ¿Cuál es el porcentaje en volumen de O_2 en el gas recogido? **(c)** ¿Cuántos gramos de O_2 hay en la muestra?

69. Una muestra de O_2(g) se recoge sobre agua a 24 °C. El volumen del gas es 1,16 L. En un experimento posterior se determina que la masa de O_2 que hay en la muestra es 1,46 g. ¿Cuál debe haber sido la presión barométrica en el momento en que se recogió el gas? (Presión de vapor del agua = 22,4 Torr.)

70. Una muestra de 1,072 g de He(g) ocupa un volumen de 8,466 L cuando se recoge sobre hexano a 25,0 °C y a una presión barométrica de 738,6 mmHg. Utilice estos datos para determinar la presión de vapor del hexano a 25 °C.

71. A temperaturas elevadas, el clorato de sodio sólido ($NaClO_3$) se descompone para formar cloruro de sodio, NaCl, y O_2(g). Una muestra de 0,8765 g de clorato de sodio impuro se calentó hasta que cesó la producción de oxígeno.

El $O_2(g)$ se recogió sobre agua y ocupó un volumen de 57,2 mL a 23,0 °C y 734 Torr. Calcule el porcentaje en masa de $NaClO_3$ en la muestra original. Supóngase que ninguna de las impurezas produce oxígeno al calentarse. La presión de vapor del agua a 23,0 °C es 21,07 Torr.

72. Cuando el $KClO_3$ se calienta, se descompone para formar cloruro de potasio sólido y $O_2(g)$. Una muestra de 0,415 g de clorato de potasio impuro se calentó y el $O_2(g)$ producido en la descomposición se recoge sobre agua. Cuando el O_2 húmedo se enfrió hasta 26 °C, el volumen total fué 229 mL y la presión total 323 Torr. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $KClO_3$ en la muestra original? Supóngase que ninguna de las impurezas produce oxígeno al calentarse. La presión de vapor del agua a 26,0 °C es 25,22 Torr.

Teoría cinético-molecular

73. Calcule u_{cm}, expresada en metros por segundo, para las moléculas de $Cl_2(g)$ a 30 °C.

74. La velocidad cuadrática media, u_{cm}, de las moléculas de H_2 a 273 K es $1{,}84 \times 10^3$ m/s. ¿A qué temperatura se duplica el valor de u_{cm}, del H_2?

75. *Veáse* el Ejemplo 6.14. ¿Cuál debe ser la masa molecular de un gas cuyas moléculas tienen a 25 °C una velocidad cuadrática media igual a la velocidad del proyectil del rifle M-16?

76. *Veáse* el Ejemplo 6.14. Los gases nobles (grupo 18) son gases monoatómicos, es decir, existen como átomos y no como moléculas. Cite un gas noble cuya u_{cm} a 25 °C sea mayor que la velocidad del proyectil del rifle M-16 y otro cuya u_{cm} sea menor.

77. ¿A qué temperatura se igualarán u_{cm} del Ne(g) y u_{cm} del He a 300K?

78. Determine u_{mp}, $\bar{u}$ y u_{cm} para un grupo de diez automóviles cuyas velocidades registradas por un radar son 38, 44, 45, 48, 50, 55, 55, 57, 58 y 60 mi/h, respectivamente.

79. Calcule la energía cinética media, $\overline{e_k}$ para el O_2 a 298 K y 1,00 atm.

80. Calcule la energía cinética total, en julios, de 155 g de $N_2(g)$ a 25 °C y 1,00 atm. (*Sugerencia*: Calcule primero la energía cinética media, $\overline{e_k}$.)

Difusión y efusión de gases

81. Si 0,00484 mol de N_2O (g) efunden a través de un orificio en un cierto período de tiempo, ¿cuánto $NO_2(g)$ efundiría en el mismo tiempo y en las mismas condiciones?

82. Una muestra de $N_2(g)$ efunde a través de un pequeño agujero en 38 s. ¿Cuál será la masa molar de un gas que necesita 64 s para efundirse en idénticas condiciones?

83. ¿Cuáles son las razones de las velocidades de difusión de las siguientes parejas de gases? **(a)** N_2 y O_2; **(b)** H_2O y D_2O (D = deuterium, i.e., ${}^2_1H$); **(c)** ${}^{14}CO_2$ y ${}^{12}CO_2$; **(d)** ${}^{235}UF_6$ y ${}^{238}UF_6$?

84. ¿Cuál de los siguientes esquemas representa mejor la distribución de moléculas de O_2 y SO_2 cerca de un orificio, cierto tiempo después de iniciarse la efusión en la dirección indicada por las flechas?
Inicialmente había igual número de moléculas de O_2 (●) que de moléculas de SO_2 (●) a la izquierda del orificio. Razone su respuesta.

(a) (b) (c) (d)

85. Un globo lleno de neón tarda 22 horas en perder la mitad de su volumen, en condiciones estándar. Si el mismo globo hubiese estado lleno de helio, ¿cuánto tiempo tardaría en perder la mitad de su volumen, en condiciones estándar?

86. La masa molar del gas radón se estimó por primera vez, comparando su velocidad de difusión con la del vapor de mercurio, Hg(g). ¿Cuál es la masa molar del radón si el vapor de mercurio se difunde 1,082 veces más rápido que el gas radón? Suponga que la ley de Graham es aplicable a la difusión.

Gases no ideales

87. *Veáse* el Ejemplo 6.17. Recalcule la presión de $Cl_2(g)$, utilizando tanto la ecuación del gas ideal como la ecuación de Van der Waals a las siguientes temperaturas: **(a)** 100 °C; **(b)** 200 °C; **(c)** 400 °C. A partir de estos resultados, confirme el enunciado que un gas tiende a ser más ideal a temperaturas altas que a temperaturas bajas.

88. Utilice tanto la ecuación del gas ideal como la ecuación de Van der Waals para calcular la presión de 1,50 mol de $SO_2(g)$ cuando están confinados, a 298 K, en un volumen de **(a)** 100,0 L; **(b)** 50,0 L; **(c)** 20,0 L; **(d)** 10,0 L. ¿En cuál de estas condiciones la presión calculada con la ecuación del gas ideal difiere solo unas unidades por ciento de la calculada con la ecuación de Van der Waals? Los valores de a y b para el SO_2 se encuentran en la Tabla 6.5.

89. Utilice el valor de la constante b de Van der Waals para el He, que se encuentran en la Tabla 6.5, para estimar el radio, r, de un átomo de He. Exprese su repuesta en picometros. (*Sugerencia*: El volumen de una esfera de radio r es: $4\pi r^3/3$.)

90. Utilice el valor de la constante b de Van der Waals para el $CH_4(g)$, que se encuentra en la Tabla 6.5, para estimar el radio, r, de la molécula de CH_4 (*véase* el Ejercicio 89). **(a)** ¿Cómo se compara con el valor experimental de $r = 228$ pm obtenido a partir de la estructura del metano sólido? **(b)** La densidad del $CH_4(g)$ es 66,02 g mL^{-1} a 100 bar y 325 K. ¿Cuál es el valor del factor de compresibilidad a esta temperatura y presión?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

91. Explique por qué es necesario incluir la densidad de Hg(l) y el valor de la aceleración de la gravedad, *g*, en la definición precisa de un milímetro de mercurio (página 194).

92. Suponga las siguientes condiciones iniciales para los gráficos A, B y C de la Figura 6.7. (A) 10,0 mL a 400 K; (B) 20,0 mL a 400 K; (C) 40,0 mL a 400 K. Utilice la ley de Charles para calcular el volumen de cada gas a 0, −100, −200, −250 y −270 °C. Demuestre que el volumen de cada gas se hace cero a −273,15 °C.

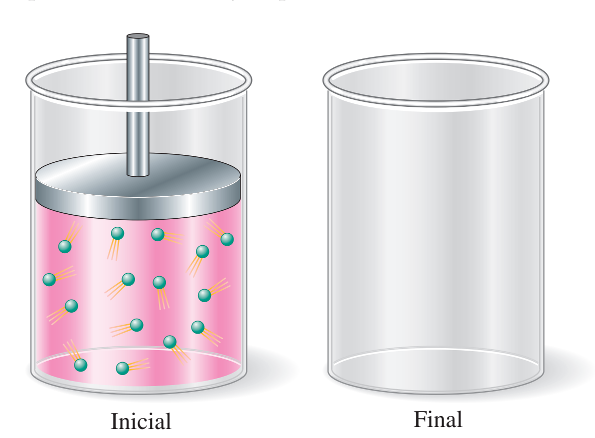
93. El esquema «inicial» que se da a continuación, representa las condiciones iniciales a nivel microscópico y macroscópico de 1 mol de un gas a 273 K y 1,00 atm. El esquema «final» se destina a las condiciones finales. Dibuje en este esquema con todo el detalle posible las condiciones finales después de cada uno de los siguientes cambios:

(a) Se mantiene la temperatura estándar y se cambia la presión a 250 mmHg.

(b) Se mantiene la presión y se cambia la temperatura a 140 K.

(c) Se cambian, la temperatura a 550 K y la presión a 0,5 atm.

(d) Se añaden al cilindro 0,5 mol de gas y se cambian, la temperatura a 135 °C y la presión a 2,25 atm.



94. Dos matraces evacuados de igual volumen están conectados por un tubo de volumen despreciable. Uno de los matraces se encuentra en un baño termostatizado a 225 K y el otro se encuentra en otro baño a 350 K. Se inyecta exactamente 1 mol de gas al sistema. Calcule la cantidad de gas en cada matraz.

95. Un compuesto contiene un 85,6 por ciento en masa de C. El resto es H. Cuando 10,0 g de este compuesto se evaporan a 50,0 °C, el vapor ocupa 6,30 L a 1,00 atm de presión. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

96. Una muestra de 0,7178 g de un hidrocarburo ocupa un volumen de 390,7 mL a 65,0 °C y 99,2 kPa. Cuando la muestra se quema en exceso de oxígeno, se obtienen 2,4267 g de CO_2 y 0,4967 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula molecular del hidrocarburo? Escriba una posible fórmula estructural para la molécula.

97. Una muestra de 3,05 g de NH_4NO_3(s) se introduce en un matraz de 2,18 L en el que se ha hecho el vacío y se calienta hasta 250 °C. ¿Cuál es la presión total del gas, expresada en atmósferas, cuando el NH_4NO_3 se ha descompuesto por completo en el matraz a 250 °C?

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

98. El nitrito amónico, NH_4NO_2(s), se descompone según la ecuación química siguiente:

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

¿Cuál es el volumen total de productos cuando se descomponen 128 g de NH_4NO_2(s) a 819 °C y 101 kPa?

99. En un recipiente de 1,500 L a 25 °C se introduce una mezcla de 1,00 g de H_2 y 8,60 g de O_2. Una chispa desencadena en la mezcla una reacción explosiva en la que se forma agua como producto único. ¿Cuál es la presión total del gas cuando el recipiente vuelve a estar a 25 °C? (La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg)

100. En la reacción del CO_2(g) con peróxido de sodio sólido (Na_2O_2), se produce carbonato de sodio sólido (Na_2CO_3) y oxígeno gaseoso. Esta reacción se utiliza en los submarinos y vehículos espaciales para eliminar el CO_2(g) expirado y regenerar algo de O_2(g) para respirar. Supóngase que el volumen de los gases intercambiados en los pulmones es igual a 4,0 L/min, que el aire expirado contiene un 3,8 por ciento en volumen de CO_2, y que los gases están a 25 °C y 735 mmHg. Midiendo los volúmenes de CO_2 y O_2 a la misma presión y temperatura, **(a)** ¿cuántos mililitros de O_2(g) se producen por minuto? y **(b)** ¿a qué velocidad, en gramos por hora, se consume el Na_2O_2(s)?

101. ¿Cuál es la presión parcial del Cl_2(g), expresada en milímetros de mercurio, en una mezcla de gases a 0,00 °C y 1,00 atm, que está formada por 46,5 por ciento en masa de N_2; 12,7 por ciento en masa de Ne y 40,8 por ciento en masa de Cl_2,?

102. Una mezcla de los gases He y O_2 tiene una densidad de 0,518 g/L a 25 °C y 721 mmHg. ¿Cuál es el porcentaje en masa de He en la mezcla?

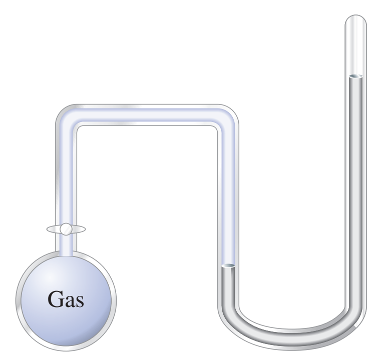
103. Cuando se trabaja con una mezcla de gases es conveniente a veces utilizar la *masa molar aparente* (una masa molar media ponderada), con el fin de sustituir la mezcla por un solo gas hipotético. ¿Cuál es la masa molar aparente del aire, dado que el aire es 78,08 por ciento en volumen de N_2; 20,95 por ciento en volumen de O_2; 0,93 por ciento en volumen de Ar y 0,036 por ciento en volumen de CO_2?

104. La mezcla de N_2O(g) y O_2(g) puede usarse como anestésico. En una de estas mezclas, las presiones parciales de N_2O y O_2 son 612 Torr y 154 Torr, respectivamente. Calcule: **(a)** el porcentaje en masa de N_2O en la mezcla. **(b)** la masa molar aparente de este anestésico. (*Sugerencia*: para la parte **(b)**, *véase* el Ejercicio 103).

105. Una botella de gases A tiene un volumen de 48,2 L y contiene N_2(g) a 8,35 atm y 25 °C. La botella de gases B, cuyo volumen se desconoce, contiene He(g) a 9,50 atm y 25 °C. Cuando las dos botellas se conectan y se mezclan los gases, la presión en ambas botellas es 8,71 atm. ¿Cuál es el volumen de la botella B?

106. A continuación se muestra un esquema de un manómetro de rama cerrada. Describa cómo se utiliza para medir la presión del gas. ¿Por qué no hace falta una medida de P_{bar} cuando se utiliza este manómetro? Explique por qué el manómetro de rama cerrada es más adecua-

do para medir presiones bajas y el manómetro de rama abierta es más adecuado para medir presiones próximas a la atmosférica.



107. El gas de gasógeno es un tipo de combustible gaseoso que se obtiene al pasar aire o vapor de agua a través de una capa de carbón o coque ardiente. Un gas de gasógeno normal tiene la siguiente composición porcentual en volumen: 8,0 por ciento de CO_2; 23,2 por ciento de CO; 17,7 por ciento de H_2; 1,1 por ciento de CH_4 y 50,0 por ciento de N_2.
(a) ¿Cuál es la densidad de este gas, expresada en gramos por litro, a 23 °C y 763 mmHg?
(b) ¿Cuál es la presión parcial del CO en esta mezcla a 0,00 °C y 1 atm?
(c) ¿Qué volumen de aire, medido a 23 °C y 741 Torr se necesita para la combustión completa de $1{,}00 \times 10^3$ de este gas, medidos también a 23 °C y 741 Torr? (*Sugerencia*: ¿qué tres gases de entre los que forman la mezcla son combustibles?)

108. El calor que necesitan los animales para su hibernación, procede de la combustión bioquímica de ácidos grasos como el ácido araquidónico, $C_{20}H_{32}O_2$. ¿Qué volumen de aire, medido a 298 K y 1,00 atm, se necesita para la combustión de 2,00 kg de $C_{20}H_{32}O_2$? El aire es aproximadamente, 78,1 por ciento en volumen de N_2 y 20,9 por ciento en volumen de O_2. Otros gases completan el 1 por ciento restante.

109. Una mezcla de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ se prepara por electrólisis de 1,32 g de agua, recogiéndose la mezcla de gases sobre agua a 30 °C, y 748 mmHg. El volumen de gas «húmedo» es 2,90 L. ¿Cuál será la presión de vapor del agua a 30 °C?

$$2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

110. El aluminio (Al) y el hierro (Fe) reaccionan con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) produciendo el cloruro correspondiente e hidrógeno gas, $H_2(g)$. Una muestra de 0,1924 g de una mezcla de Al y Fe se trata con exceso de disolución de HCl. Se recoge un volumen de 159 mL de H_2, sobre agua a 19,0 °C y 841 Torr. ¿Cuál es el porcentaje en masa de Fe en la mezcla? La presión de vapor del agua a 19,0 °C es 16,5 Torr.

111. Una muestra de 0,168 L de $O_2(g)$ se recoge sobre agua a 26 °C y una presión barométrica de 737 mmHg. Calcule para el gas recogido el tanto por ciento de vapor de agua en **(a)** volumen; **(b)** número de moléculas; **(c)** en masa. (Presión de vapor del agua a 26 °C = 25,2 mmHg.)

112. Se prepara una mezcla respirable sustituyendo el N_2 por He. El gas contiene 79 por ciento en volumen de He y 21 por ciento de O_2. **(a)** ¿Cuál es la densidad de esta mezcla, en gramos por litro, a 25 °C y 1,00 atm? ¿A qué presión tendría esta mezcla la misma densidad que el aire a 25 °C y 1,00 atm? (*Véase* en el Ejercicio 103 la composición del aire.)

113. El dióxido de cloro, ClO_2, se utiliza en el tratamiento de aguas como agente clorante. Se puede preparar por medio de la reacción:

$$Cl_2(g) + 4\,NaClO(aq) \longrightarrow 4\,NaCl(aq) + 2\,ClO_2(g)$$

En un experimento, se disolvieron 1,0 L de $Cl_2(g)$, medidos a 10,0 °C y 4,66 atm, en 0,750 L de disolución 2,00 M de NaClO(aq). Si se obtuvieron 25,9 g de ClO_2 puro; ¿cuál es el rendimiento porcentual de este experimento?

114. La cantidad de ozono, O_3, en una mezcla de gases, se puede determinar pasando la mezcla a través de una disolución con exceso de yoduro de potasio, KI. El ozono reacciona con el ion yoduro según:

$$O_3(g) + 3I^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + I_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$$

La cantidad de I_3^- producido se determina por valoración con el ion tiosulfato,

$$I_3^-(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 3I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

Una mezcla de gases que ocupa un volumen de 53,2 L a 18 °C y 0,993 atm se pasa lentamente por una disolución con exceso de KI para asegurarse de que reacciona todo el ozono. La disolución resultante consume 26,2 mL de una disolución 0,1359 M de $Na_2S_2O_3$ para llegar al punto final. Calcule la fracción molar de ozono mezcla original.

115. Una muestra de 0,1052 g de $H_2O(l)$ colocada en un recipiente de 8,050 L lleno de aire seco a 30,1 °C, se evapora completamente. ¿A qué temperatura debe enfriarse el aire para que su humedad relativa sea del 80,0 por ciento? Las presiones de vapor del agua son: a 20 °C, 17,54 mmHg; a 19 °C, 16,48 mmHg; a 18 °C, 15,48 mmHg; a 17 °C, 14,53 mmHg; a 16 °C, 13,63 mmHg; a 15 °C, 12,79 mmHg. [*Sugerencia*: Véase la discusión sobre la humedad relativa en el Atención a….(Focus on) del Capítulo 6 en la página web del MasteringChemistry, www.masteringchemistry.com]

116. Una forma alternativa de la Figura 6.6 es la representación de P frente a $1/V$. El gráfico resultante es una línea recta que pasa por el origen. Utilice los datos de Boyle del Problema de seminario 125 para dibujar esta línea recta. ¿De qué factores depende la *pendiente* de esta línea recta? Explíquelo.

117. Se ha hecho notar que la presión depende de la altitud. La presión atmosférica es una función de la altitud que puede calcularse con una ecuación conocida como la fórmula barométrica.

$$P = P_0 \times 10^{-Mgh/2{,}303RT}$$

En esta ecuación P y P_0 pueden expresarse en cualquier unidad de presión, por ejemplo Torr. P_0 es la presión a nivel del mar, generalmente 1,00 atm o su equivalente. Sin embargo, las unidades en el término exponencial deben ser unidades SI. Utilizando la fórmula barométrica
(a) estime la presión barométrica en la cima del monte Whitney en California (altitud: 4420 m, suponga una temperatura de 10 °C.
(b) demuestre que la presión barométrica disminuye un treintavo de su valor por cada aumento de altitud 27,4 m.

118. Considere una muestra de O_2(g) a 298 K y 1,0 atm. Calcule **(a)** u_{cm}, y **(b)** la fracción de moléculas que tienen la velocidad igual a u_{cm}.

119. Se suelta una molécula de nitrógeno (N_2) que tiene su energía cinética media a 300 K, desde la superficie de la tierra en dirección hacia arriba. Si la molécula pudiera moverse sin colisionar con nadie, ¿qué altura alcanzaría antes de pararse? Exprese su respuesta en kilómetros. (*Sugerencia*: Cuando la molécula se para, su energía potencia será mgh, siendo m, la masa molecular en kg, la aceleración de la gravedad $g = 9{,}81$ m s^{-2}, y h es la altura en metros.)

120. Para el H_2(g) a 0 °C y 1 atm, calcule el porcentaje de moléculas que tienen una velocidad **(a)** 0 m s^{-1}; **(b)** 500 m s^{-1}; **(c)** 1000 m s^{-1}; **(d)** 1500 m s^{-1}; **(e)** 2000 m s^{-1}; **(f)** 2500 m s^{-1}; **(g)** 3500 m s^{-1}. Represente los resultados en un gráfico y obtenga su propia versión de la Figura 6.15.

121. Si se escribe la ecuación de Van der Waals con el volumen como incógnita, se obtiene una ecuación cúbica.
(a) Deduzca la siguiente ecuación a partir de la Ecuación (6.26).

$$V^3 - n\left(\frac{RT + bP}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2a}{P}\right)V - \frac{n^3ab}{P} = 0$$

(b) ¿Cuál es el volumen, expresado en litros, que ocupan 185 g de CO_2(g) a la presión de 12,5 atm y 286 K? Para el CO_2(g), $a = 3{,}61$ L^2 atm mol^{-2} y $b = 0{,}0429$ L mol^{-1}. (*Sugerencia*: Utilice la ecuación del gas ideal para obtener una primera estimación del volumen. Después, mejore la estimación bien por tanteo, o bien por aproximaciones sucesivas. *Véase* la descripción del método de aproximaciones sucesivas en el Apéndice A, páginas A5-A6.)

122. Según el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (83ª Ed.) el volumen molar del O_2(g) es 0,2168 L mol^{-1} a 280 K y 10 MPa (1 MPa = 1×10^6 Pa)
(a) Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión de 1 mol de O_2(g) a 280 K si el volumen es 0,2168 L. ¿Cuál es el porcentaje de error en la presión calculada? Las constantes de Van der Waals son: $a = 1{,}382$ L^2 bar mol^{-2} y $b = 0{,}0319$ L mol^{-1}.
(b) Utilice la ecuación del gas ideal para calcular el volumen de un mol de O_2(g) a 280 K y 10 MPa. ¿Cuál es el porcentaje de error en el volumen calculado?

123. Una ecuación de estado para el O_2(g) tiene la forma

$$P\overline{V} = RT\left(1 + \frac{B}{\overline{V}} + \frac{C}{\overline{V}^2}\right)$$

donde $\overline{V}$ es el volumen molar, $B = -21{,}89$ cm^3/mol y $C = 1230$ cm^6/mol.
(a) Utilice la ecuación para calcular la presión ejercida por 1 mol de O_2(g) confinado en un volumen de 500 cm^3 a 273 K.
(b) ¿Es consistente el valor obtenido en **(a)** con el que se indica para el O_2(g) en la Figura 6.20? Razone su respuesta.

124. Una muestra de 0,156 g de una aleación de magnesio y aluminio se disuelve completamente en un exceso de HCl(aq). El H_2(g) liberado se recoge sobre agua a 5 °C cuando la presión barométrica es 752 Torr. Después de recoger el gas, el agua y el gas se calientan gradualmente hasta la temperatura ambiente de 23 °C. La presión del gas recogido se iguala de nuevo con la presión barométrica de 752 Torr y su volumen resulta ser 202 mL. ¿Cuál es la composición centesimal de la aleación de magnesio y aluminio? (Presión de vapor del agua: 6,54 mmHg a 5 °C y 21,07 mmHg a 23 °C.)

Problemas de seminario

125. A continuación se muestra un esquema del aparato original de Boyle. Al comienzo del experimento, la longitud de la columna de aire de la izquierda (A) era de 30,5 cm y las alturas del mercurio en las dos ramas del tubo eran coincidentes. Al añadir mercurio a la rama derecha del tubo, apareció una diferencia en los niveles del mercurio (B) y el aire atrapado a la izquierda se comprimió hasta una longitud de la columna más corta (menor volumen). Por ejemplo, en el esquema A = 27,9 cm y B = 7,1 cm. Los valores de A y B que obtuvo Boyle, expresados en centímetros, son los siguientes:

A:	30,5	27,9	25,4	22,9	20,3
B:	0,0	7,1	15,7	25,7	38,3
A:	17,8	15,2	12,7	10,2	7,6
B:	53,8	75,4	105,6	147,6	224,6

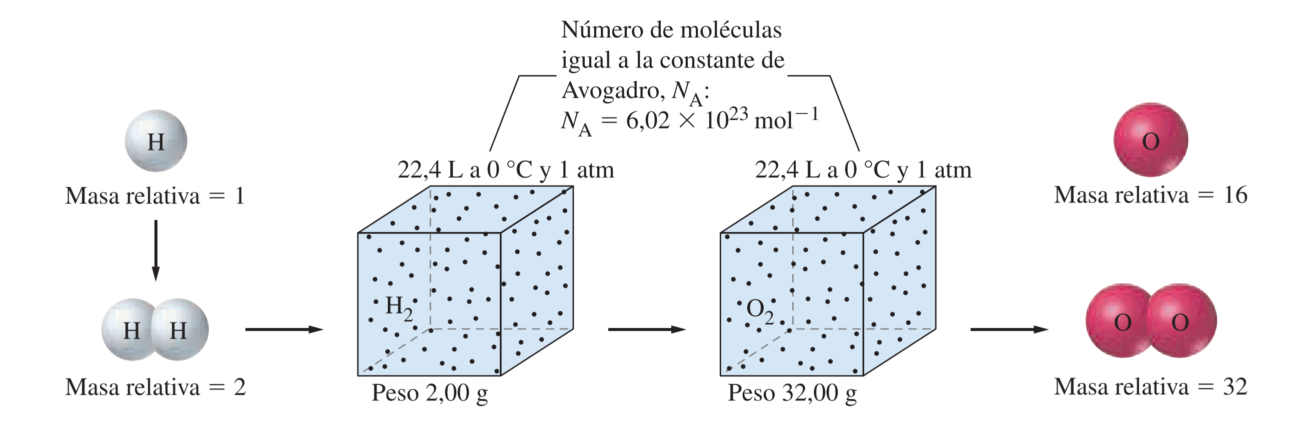
La presión barométrica en el momento del experimento era 739,8 mmHg. Suponiendo que la longitud de la columna de aire (A) es proporcional al volumen del aire, demuestre que de hecho estos datos siguen bastante bien la ley de Boyle.

$P_{bar.}$ = 739,8 mmHg
A = 27,9 cm
B = 7,1 cm

126. En 1860, Stanislao Cannizzaro demostró que la hipótesis de Avogadro podía utilizarse para establecer las masas atómicas de los elementos en compuestos gaseosos. Cannizzaro tomó la masa del hidrógeno exactamente igual a la unidad y supuso que el hidrógeno existe como moléculas H_2 (masa molecular 2). A continuación determinó el volumen de H_2(g) a 0,00 °C y 1,00 atm, que tiene exactamente una masa de 2 g. Este volumen es 22,4 L. Entonces supuso que 22,4 L de cualquier otro gas tendrían el

mismo número de moléculas que 22,4 L de $H_2(g)$ (aquí es donde interviene la hipótesis de Avogadro). Finalmente pensó que la razón de la masa de 22,4 L de cualquier gas y la masa de 22,4 L de $H_2(g)$ debería ser igual a la de sus masas moleculares. El esquema que se muestra a continuación ilustra el razonamiento de Cannizzaro para establecer la masa del oxígeno en 16. Los gases de la siguiente tabla contienen todos ellos el elemento X. Sus masas moleculares se obtuvieron por el método de Cannizzaro. Utilice los datos de sus composiciones porcentuales para deducir la masa atómica de X, el número de átomos de X en cada una de las moléculas de gas y la identidad de X.

Compuesto	Masa Molecular, *u*	Porcentaje en masa de X, %
Fluoruro de nitrilo	65,01	49,4
Fluoruro de nitrosilo	49,01	32,7
Fluoruro de tionilo	86,07	18,6
Fluoruro de sulfurilo	102,07	31,4



127. En investigación, donde se requieren medidas muy precisas de las densidades de los gases, el físico John Rayleigh encontró que la densidad del $O_2(g)$ tenía el mismo valor si se obtenía del aire o de uno de sus compuestos. La situación con el nitrógeno, $N_2(g)$, era diferente; la densidad del $N_2(g)$ tenía siempre el mismo valor cuando se obtenía de uno de sus compuestos, pero era *diferente* valor si el $N_2(g)$ se extraía del aire. En 1894, Rayleigh solicitó la ayuda del químico William Ramsay, para resolver este aparente misterio; así se descubrieron los gases nobles.
(a) ¿Porqué motivo el $N_2(g)$ extraído del aire *no* tiene la misma densidad que el $N_2(g)$ obtenido de sus compuestos?
(b) ¿Qué gas tendrá mayor densidad: el $N_2(g)$ extraído del aire o el $N_2(g)$ obtenido de sus compuestos?
(c) La forma como Ramsay demostró que el $N_2(g)$ extraído del aire era, en realidad, una mezcla de gases, fue haciéndolo reaccionar con magnesio metal, para formar nitruro de magnesio. Explique el significado de este experimento.
(d) Calcule la diferencia porcentual de densidades a 0,00 °C y 1,00 atm, del $N_2(g)$ de Rayleigh, extraído del aire y del $N_2(g)$ obtenido de sus compuestos. (Los porcentajes en volumen de los principales componentes del aire son: 78,084 por ciento de N_2; 20,946 por ciento de O_2; 0,934 por ciento de Ar; y 0,0379 por ciento de CO_2.)

128. La ecuación $d/P = M/RT$, que puede obtenerse a partir de la Ecuación (6.14), indica que la razón de la densidad (d) y la presión (P) de un gas a temperatura constante es una constante. Los siguientes datos de densidades de un gas se obtuvieron para el $O_2(g)$ a varias presiones a 273,15 K.

P, mmHg:	760,00	570,00	380,00	190,00
d, g/L:	1,428962	1,071485	0,714154	0,356985

(a) Calcule los valores de d/P y mediante un gráfico o cualquier otro procedimiento, determine el valor ideal para el término d/P para el $O_2(g)$ a 273,15 K.
(*Sugerencia:* el valor ideal es el que corresponde a un gas perfecto (ideal).)
(b) Utilice el valor de d/P obtenido en la apartado **(a)** para calcular un valor preciso de la masa atómica del oxígeno y compare este valor con el que está en la contracubierta delantera.

129. Un globo sonda es una bolsa de goma llena de $H_2(g)$ y con un conjunto de instrumentos (la carga). Como esta combinación de bolsa, gas y carga tiene una masa inferior a un volumen igual de aire, el globo asciende. Al ascender se expande. A partir de los siguientes datos establezca la altura máxima a la que puede elevarse un globo esférico: masa del globo 1200 g; carga, 1700 g, cantidad de $H_2(g)$ en el globo, 120 pie^3 a 0,00 °C y 1,00 atm, diámetro del globo en su altura máxima, 25 pies. 1 pie = 0,3048 m. La presión y temperatura del aire en función de la altitud son como sigue:

Altitud, km	Presión, mb	Temperatura, K
0	$1,0 \times 10^3$	288
5	$5,4 \times 10^2$	256
10	$2,7 \times 10^2$	223
20	$5,5 \times 10^1$	217
30	$1,2 \times 10^1$	230
40	$2,9 \times 10^0$	250
50	$8,1 \times 10^{-1}$	250
60	$2,3 \times 10^{-1}$	256

Ejercicios de autoevaluación

130. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** atm; **(b)** condiciones estándar; **(c)** R; **(d)** presión parcial; **(e)** u_{cm}.

131. Describa brevemente cada una de los siguientes conceptos o procesos: **(a)** cero absoluto de temperatura; **(b)** recogida de un gas sobre agua; **(c)** efusión de un gas; **(d)** ley de los volúmenes de combinación.

132. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** barómetro y manómetro; **(b)** temperatura Celsius y Kelvin; **(c)** ecuación del gas ideal y ecuación general de los gases; **(d)** gas ideal y gas real.

133. ¿Qué ejerce una mayor presión? **(a)** una columna de Hg de 75,0 cm (d = 13,6 g/mL); **(b)** una columna de aire de 10 millas de altura; **(c)** una columna de CCl_4 de 5,0 m (d = 1,59 g/mL); **(d)** 10,0 g de H(g) en condiciones estándar.

134. Para una cantidad fijada de gas a una presión constante, el cambio de temperatura de 100,0 °C a 200 K, hace que el volumen del gas: **(a)** se duplique; **(b)** aumente, pero no hasta el doble del valor original; **(c)** disminuya; **(d)** sea el mismo.

135. Un frágil recipiente de vidrio se romperá si la presión interna iguala o excede 2,0 bar. Si el recipiente se sella a 0,0 °C y 1,0 bar, ¿a qué temperatura se romperá el recipiente? Supóngase que el recipiente no se dilata durante el calentamiento.

136. ¿Cuál de las siguientes expresiones representa el volumen molar de un gas ideal a 25 °C y 1,5 atm?
(a) $(298 \times 1{,}5/273) \times 22{,}4$ L;
(b) 22,4 L;
(c) $(273 \times 1{,}5/298) \times 22{,}4$ L;
(d) $[298/(273 \times 1{,}5)] \times 22{,}4$ L;
(e) $[273/(298 \times 1{,}5)] \times 22{,}4$ L.

137. ¿Qué gas tiene mayor densidad en condiciones estándar: **(a)** N_2O; **(b)** Kr; **(c)** SO_3; **(d)** Cl_2.

138. Si la temperatura Kelvin de una muestra de gas ideal se duplica, (por ejemplo, de 200 K a 400 K), ¿qué sucede a la velocidad cuadrática media, u_{cm}? **(a)** aumenta por un factor $\sqrt{2}$; **(b)** aumenta por un factor 2; **(c)** disminuye por un factor 2; **(d)** aumenta por un factor 4; **(e)** disminuye por un factor 4.

139. Considere las siguientes afirmaciones y suponga que el H_2(g) y el O_2(g) se comportan idealmente. Diga si las afirmaciones con ciertas o falsas. En cada una de las falsas, explique como cambiarla para que sea verdadera.
(a) En las mismas condiciones de temperatura y presión, la energía cinética media de las moléculas de O_2 es menor que la de las moléculas de H_2.
(b) En las mismas condiciones de temperatura y presión, las moléculas de H_2 se mueven más deprisa, en promedio, que las moléculas de O_2.
(c) El volumen de 1,00 mol de H_2(g) a 25,0 °C y 1,00 atm es 22,4 L.
(d) El volumen de 2,0 g de H_2(g) es igual al volumen de 32,0 g de O_2(g) a la misma temperatura y presión.
(e) En una mezcla de H_2(g) y O_2(g), con presiones parciales P_{H_2} y P_{O_2}, respectivamente, la presión total es el valor mayor entre P_{H_2} y P_{O_2}.

140. Una muestra de O_2(g) se recoge sobre agua a 23 °C y presión barométrica de 751 Torr. La presión de vapor del agua a 23 °C es 21 mmHg. La presión parcial de O_2(g) en la muestra es: **(a)** 21 mmHg; **(b)** 751 Torr; **(c)** 0,96 atm; **(d)** 1,02 atm.

141. A 0,0 °C y 0,500 atm, 4,48 L de NH_3(g): **(a)** contienen $6{,}02 \times 10^{22}$ moléculas; **(b)** tienen una masa de 17,0 g; **(c)** contienen 0,200 mol de NH_3; **(b)** tienen una masa de 3,40 g.

142. ¿Cuál de las siguientes acciones debería emprender para establecer una presión de 2,00 atm en una botella de gases de 2,24 L que contiene 1,60 g de O_2(g), a 0°C? **(a)** añadir 1,60 g de O_2(g); **(b)** añadir 0,60 g de He; **(c)** añadir 2,00 g de He; **(d)** liberar 0,80 g de O_2(g).

143. El monóxido de carbono, CO, y el hidrógeno reaccionan según la ecuación:

$$3\,CO(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 3\,H_2O(g)$$

¿Qué volumen de qué reactivo queda como remanente si se permite reaccionar a 12,0 L de CO con 25,0 L de H_2? Supóngase que los volúmenes de ambos gases se miden a la misma temperatura y presión.

144. Una mezcla de $5{,}0 \times 10^{-5}$ mol de H_2(g) y $5{,}0 \times 10^{-5}$ mol de SO_2(g) se colocan en recipiente de 10,0 L a 25 °C. El recipiente tiene un orifico muy pequeño. Al cabo de un período de tiempo, la presión parcial de H_2(g) en el recipiente es: **(a)** menor que la de SO_2(g); **(b)** igual a la de SO_2(g); **(c)** mayor que la de SO_2(g); **(d)** la misma que la de la mezcla original.

145. ¿En qué condiciones se comportará el Cl_2(g) como un gas ideal? Explíquelo. **(a)** 100 °C y 10,0 atm; **(b)** 0 °C y 0,50 atm; **(c)** 200 °C y 0,50 atm; **(d)** 400 °C y 10,0 atm.

146. Sin hacer referencia a la Tabla 6.5, establezca qué especie de cada una de las siguientes parejas tiene mayor valor de la constante a de Van der Waals, y cuál tiene mayor valor de la constante b de Van der Waals. **(a)** He o Ne; **(b)** CH_4 o C_3H_8; **(c)** H_2 o Cl_2.

147. Explique porqué la altura de una columna de mercurio en un barómetro es independiente del diámetro del tubo barométrico.

148. Un hidrocarburo gaseoso, que tiene 82,7 por ciento en masa de C y 17,3 por ciento en masa de H, tiene una densidad de 2,35 g/L a 25 °C y 752 mmHg. ¿Cuál es la fórmula molecular de este hidrocarburo?

149. Dibuje una caja que represente una muestra de aire, que contiene moléculas de N_2 (representadas por cuadrados) y de O_2 (representadas por círculos) en sus proporciones correctas. ¿Cuántos cuadrados y círculos se necesitan para poder representar también al CO_2 con una sola marca? ¿Qué más habrá que añadir para una representación más completa? (*Sugerencia: véase* el Ejercicio 103.)

150. El Apéndice E describe una ayuda al estudio llamada mapa conceptual. Utilizando el método del Apéndice E construya un mapa conceptual ilustrando los diferentes conceptos que muestran las relaciones entre todas las leyes de los gases descritas en este capítulo.

Termoquímica

7

El potasio reacciona con agua, liberando suficiente calor como para inflamar el hidrógeno producido. Un aspecto importante de la termoquímica es la transferencia de calor entre las sustancias en una reacción química.

CONTENIDO

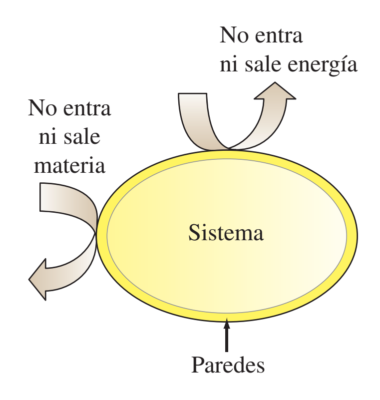
El gas natural está formado principalmente por metano, CH_4. Como se vio en el Capítulo 4, la combustión completa de un hidrocarburo como el metano proporciona dióxido de carbono y agua como productos. Hay otro «producto» más importante en esta reacción que no se ha mencionado previamente: el calor. Podemos utilizar este calor para obtener agua caliente en un calentador de agua, para calentar una casa o para cocinar los alimentos.

La *termoquímica* es una rama de la química que estudia los efectos caloríficos de las reacciones químicas. Para entender la relación entre el calor y los cambios físicos o químicos, debemos empezar con algunas definiciones. Examinaremos el concepto de calor y los métodos para medir la transferencia de energía de una sustancia a otra. Otra forma de transferir energía es mediante trabajo, y una combinación de calor y trabajo sirven para definir el primer principio de la termodinámica. Llegados a este punto, se pueden establecer las relaciones entre el calor de reacción y la variación de energía interna o entalpía. Veremos que la tabulación del cambio de energía interna o del cambio de entalpía se puede usar para calcular, directa o indirectamente, las variaciones de energía que acompañan al cambio físico o químico. Finalmente, con los conceptos introducidos en este capítulo, se pueden contestar un gran número de cuestiones prácticas, tales

◀ La termoquímica forma parte de una disciplina más amplia denominada *termodinámica.* En los Capítulos 19 y 20 se amplía el estudio de la termodinámica.

como por qué el gas natural es mejor combustible que el carbón y por qué el contenido energético de las grasas es mayor que el de los hidratos de carbono y proteínas.

7.1 Términos básicos en termoquímica

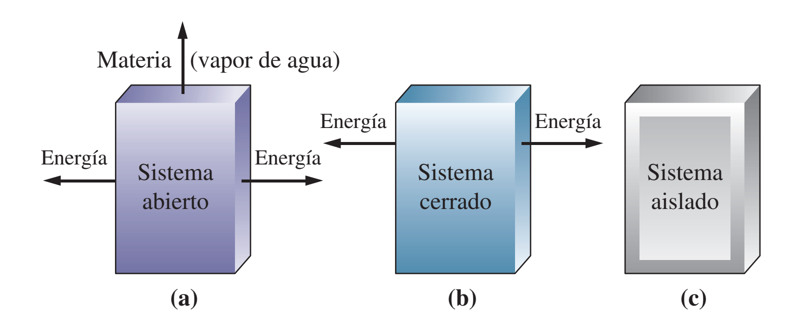


▲ **Sistema aislado**
No hay transferencia de energía ni de materia entre el sistema y los alrededores.

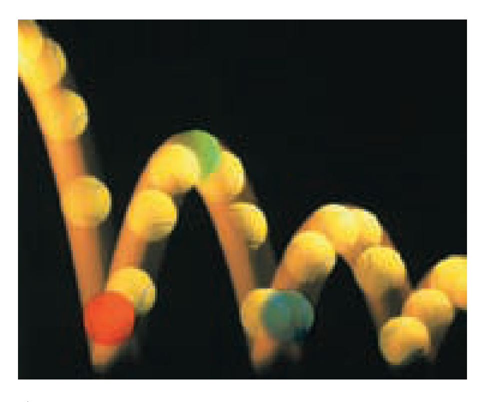
En esta sección se introducen y definen algunos términos básicos; la mayoría de estos términos se describirán con más detalle en las secciones siguientes. Al ir avanzando en el capítulo, se entenderá mejor el significado de estos términos.

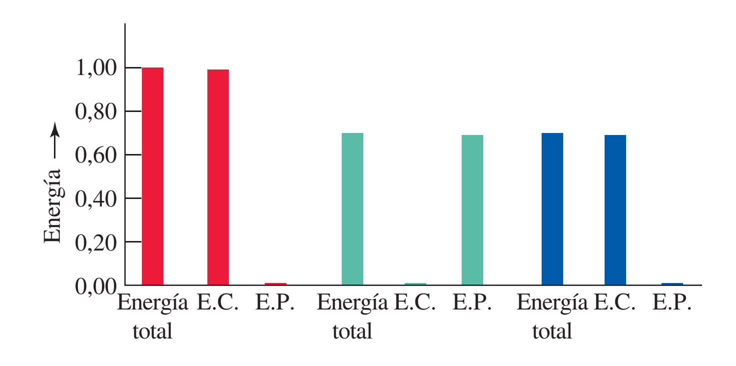
Consideremos que el universo se divide en un sistema y sus alrededores. La parte del universo objeto de nuestro estudio se denomina **sistema**. Un sistema puede ser tan grande como los océanos de la tierra o tan pequeño como el contenido de un matraz. La mayor parte de los sistemas que estudiaremos serán pequeños. Fijaremos nuestra atención en las interacciones del sistema, es decir, en la transferencia de *energía* (como calor y trabajo) y *materia* entre el sistema y sus alrededores. Los **alrededores** son la parte del universo fuera del sistema donde se manifiestan estas interacciones. La Figura 7.1 muestra los tres tipos de sistemas más comunes, en primer lugar tal como les vemos y en segundo lugar en la forma abstracta que los químicos utilizan. El sistema de la Figura 7.1a es un **sistema abierto**, puede intercambiar libremente energía y materia con sus alrededores. El sistema de la Figura 7.1b es un **sistema cerrado**, puede intercambiar energía con sus alrededores pero no puede intercambiar materia. El sistema de la Figura 7.1c es una aproximación de un **sistema aislado**, sistema que no puede interaccionar con sus alrededores.

En esta sección diremos algo más, de manera general, sobre la energía y su relación con el trabajo. Como muchos otros términos científicos, *energía* viene del griego y significa «capacidad de actuar». **Energía** es la capacidad de realizar un trabajo. Un **trabajo** se realiza cuando una fuerza actúa a lo largo de una distancia. Los objetos que se mueven realizan trabajo cuando frenan su movimiento o se detienen. Así, se realiza trabajo cuando una bola de billar choca con otra y la pone en movimiento. La energía de un objeto en movimiento se denomina **energía cinética**: la palabra *cinética* significa «movimiento» en



▶ FIGURA 7.1
Los sistemas y sus alrededores
(a) *Sistema abierto.* El vaso de café caliente cede calor a los alrededores mientras se enfría. También se transfiere materia en forma de vapor de agua. **(b)** *Sistema cerrado.* El erlenmeyer de café caliente con tapón cede calor a los alrededores; se enfría. Al estar tapado no se escapa vapor de agua y no hay transferencia de materia. **(c)** *Sistema aislado.* El café caliente del termo es una aproximación de un sistema aislado. No se escapa vapor de agua y, al menos durante un tiempo, se transfiere muy poco calor a los alrededores. (Con el tiempo el café del termo se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente).





▲ FIGURA 7.2
Energía potencial (E.P.) y energía cinética (E.C.)
La energía de una pelota de tenis que está botando cambia continuamente de energía cinética a potencial y viceversa. La energía potencial es máxima en el punto más alto de cada rebote, y la energía cinética es máxima en el momento del impacto. La suma de energía cinética y energía potencial disminuye con cada rebote, mientras que las energías térmicas de la pelota y los alrededores aumentan. En poco tiempo la pelota se para. El gráfico de barras inferior ilustra las contribuciones de energía cinética, potencial y total en cada posición de la pelota. Las barras rojas corresponden a la pelota roja, las verdes a la pelota verde y las azules a la pelota azul.

griego. Podemos encontrar la relación entre trabajo y energía si comparamos las unidades de estas dos magnitudes. La energía cinética (e_k) de un objeto está relacionada con su masa (m) y velocidad (u) mediante la primera de las ecuaciones que se muestran a continuación; el trabajo (w) está relacionado con la fuerza (masa (m) × aceleración (a)) y la distancia (d) por la segunda de las ecuaciones.

$$e_k = \tfrac{1}{2}mu^2$$
$$w = m \times a \times d \qquad \textbf{(7.1)}$$

◀ Como se discute en el Apéndice B.1, la unidad SI para la aceleración es m s^{-2}. Esta unidad ha aparecido en la Sección 6.1, donde la aceleración debida a la gravedad es $g = 9{,}80665$ m s^{-2}.

Cuando la masa, velocidad, aceleración y distancia se expresan en unidades SI, las unidades del trabajo y la energía coinciden y resultan ser kg m^2 s^{-2}, que es la unidad SI de energía, denominada *julio* (J), es decir, 1 julio = 1 kg m^2 s^{-2}.

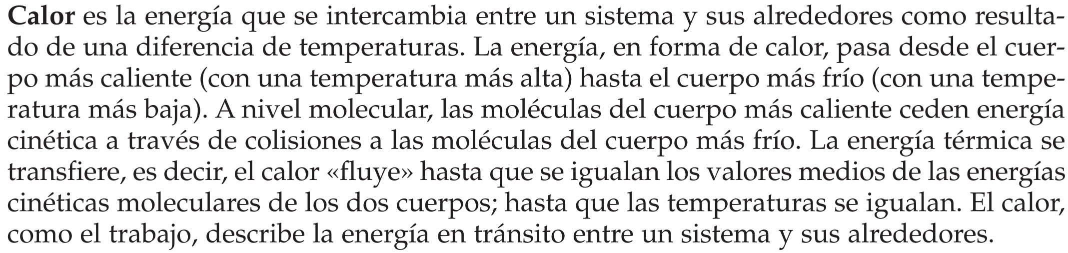
La pelota botando de la Figura 7.2 sugiere algo sobre la naturaleza de la energía y el trabajo. Al comienzo, para subir la pelota hasta la posición inicial debemos aplicar una fuerza a lo largo de una distancia (para vencer la fuerza de la gravedad). El trabajo que realizamos se «almacena» en la pelota en forma de energía. Esta energía almacenada tiene el potencial de realizar un trabajo cuando es liberada y por ello se la denomina energía potencial. **Energía potencial** es la energía debida a las condiciones, posición o composición; es una energía asociada a las fuerzas de atracción o repulsión entre objetos.

◀ La unidad de trabajo, calor y energía es el julio, pero el trabajo y el calor no son formas de energía, sino *procesos* en los que cambia la energía del sistema.

Cuando soltamos la pelota, la fuerza de la gravedad la atrae en dirección al centro de la Tierra y la pelota cae. La energía potencial se convierte en energía cinética durante esta caída. La energía cinética alcanza su máximo cuando la pelota golpea el suelo. En el rebote, la energía cinética de la pelota disminuye (la pelota va más lenta) y su energía potencial aumenta (la pelota sube). Si la colisión de la pelota con el suelo fuese perfectamente *elástica*, como las colisiones entre las moléculas de la teoría cinético-molecular, la suma de las energías potencial y cinética de la pelota permanecería constante. La pelota alcanzaría su altura máxima en todos los rebotes y estaría botando indefinidamente. Pero sabemos que esto no sucede. La pelota que bota pronto se detiene. Toda la energía inicialmente invertida en la pelota como energía potencial (al elevar la pelota hasta su posición inicial) aparece más tarde como energía cinética adicional de los átomos y moléculas que constituyen la pelota, el suelo y el aire circundante. Esta energía cinética asociada con el movimiento al azar de las moléculas se denomina **energía térmica**.

En general, como indica la teoría cinética de los gases, la energía térmica es proporcional a la temperatura del sistema. Cuánto más se muevan las moléculas del sistema, más caliente estará la muestra y mayor será su energía térmica. Sin embargo, la energía térmica del sistema también depende del número de partículas, de modo que una muestra pequeña a temperatura alta (por ejemplo, una taza de café a 75 °C) puede tener menos energía térmica que una muestra grande a temperatura más baja (por ejemplo, una piscina a 30 °C). Es necesario, por tanto, diferenciar bien la temperatura y la energía térmica.

Igualmente importante es establecer una distinción entre los cambios de energía causados por la acción de fuerzas que realizan desplazamientos (*trabajo*) y los debidos al intercambio de energía térmica (*calor*).



7.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Considere las siguientes situaciones: un cartucho de dinamita que explota en el interior de una cueva en la montaña, la valoración de un ácido con una base en el laboratorio y la caldera de una máquina de vapor con todas las válvulas cerradas. ¿A qué tipo de sistemas termodinámicos pertenecen estas situaciones?

7.2 Calor

▲ **James Joule (1818-1889), un científico aficionado**
La profesión de Joule era la de director de una fábrica de cerveza, pero también realizó investigación científica en un laboratorio, en su casa. Sus precisas medidas de las cantidades de calor sentaron las bases de la ley de conservación de la energía.

Calor es la energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas. La energía, en forma de calor, pasa desde el cuerpo más caliente (con una temperatura más alta) hasta el cuerpo más frío (con una temperatura más baja). A nivel molecular, las moléculas del cuerpo más caliente ceden energía cinética a través de colisiones a las moléculas del cuerpo más frío. La energía térmica se transfiere, es decir, el calor «fluye» hasta que se igualan los valores medios de las energías cinéticas moleculares de los dos cuerpos; hasta que las temperaturas se igualan. El calor, como el trabajo, describe la energía en tránsito entre un sistema y sus alrededores.

La transferencia de calor puede causar no solamente una variación de temperatura, sino que, en algunos casos, puede modificar el estado de la materia. Por ejemplo, cuando se calienta un sólido, las moléculas, átomos o iones del sólido se mueven más intensamente y llegan a desligarse de sus vecinas venciendo las fuerzas atractivas existentes entre ellas. Para vencer estas fuerzas atractivas hace falta energía. La temperatura permanece constante durante el proceso de fusión mientras que la energía térmica transferida (calor) se utiliza para vencer las fuerzas que mantienen unido al sólido. Los procesos que tienen lugar a temperatura constante se dice que son *isotermos*. Una vez que el sólido ha fundido por completo, cualquier flujo de calor adicional se utilizará para elevar la temperatura del líquido resultante.

Aunque habitualmente utilizamos expresiones como «se pierde calor», «se gana calor», «fluye calor» y «el sistema cede calor a los alrededores», no debe pensar que estas afirmaciones significan que un sistema contiene calor. Esto no es cierto. Como se verá en la Sección 7.5, la energía contenida en un sistema es una magnitud denominada *energía interna*. El calor es simplemente una forma de *transferir* una cantidad de energía a través de las paredes que separan un sistema de sus alrededores.

Es razonable esperar que la cantidad de calor, q, que hace falta para modificar la temperatura de una sustancia dependa de

- cuánto deba cambiar la temperatura
- la cantidad de sustancia
- la naturaleza de la sustancia (tipo de átomos o moléculas).

Históricamente, la cantidad de calor necesaria para modificar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua fue llamada **caloría (cal)**. La caloría es una unidad de energía pequeña y la unidad *kilocaloría* (kcal) ha sido también ampliamente utilizada. La unidad SI para el calor es simplemente la unidad SI de energía básica, el julio (J).

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J} \qquad \textbf{(7.2)}$$

Aunque en este texto utilizaremos casi exclusivamente el julio, la caloría aparece frecuentemente en la bibliografía científica antigua. Además se suelen utilizar las kilocalorías para medir el contenido energético de los alimentos. *Véase* el Atención a… correspondiente al Capítulo 7 en www.masteringchemistry.com

La cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un sistema se llama **capacidad calorífica** del sistema. Si el sistema es un mol de sustancia, se puede utilizar el término *capacidad calorífica molar*. Si el sistema es un gramo de sustancia, se utiliza el término de *capacidad calorífica específica* o más frecuentemente **calor**

específico*. El calor específico de las sustancias depende de la temperatura. A 25 °C, el calor específico del agua es:

$$\frac{4{,}18\ \text{J}}{\text{g °C}} = 4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ \text{°C}^{-1} \qquad \textbf{(7.3)}$$

En el Ejemplo 7.1, el objetivo es calcular una cantidad de calor, basada en la cantidad de sustancia, el calor específico de esa sustancia y su variación de temperatura.

EJEMPLO 7.1 Cálculo de una cantidad de calor

¿Cuánto calor hace falta para elevar la temperatura de 7,35 g de agua de 21,0 a 98,0 °C? (Suponga que el calor específico del agua en este intervalo de temperatura es 4,18 J g^{-1} °C^{-1}).

Planteamiento

Para contestar esta pregunta, comenzaremos multiplicando el calor específico por la masa de agua para obtener la capacidad calorífica del sistema. Para obtener la cantidad de calor que produce el cambio de temperatura deseada, multiplicaremos la capacidad calorífica por la diferencia de temperaturas.

Resolución

El calor específico es la capacidad calorífica de 1,00 g de agua:

$$\frac{4{,}18\ \text{J}}{\text{g agua °C}}$$

La capacidad calorífica del sistema (7,35 g de agua) es:

$$7{,}35\ \cancel{\text{g agua}} \times \frac{4{,}18\ \text{J}}{\cancel{\text{g agua}}\ \text{°C}} = 30{,}7\ \frac{\text{J}}{\text{°C}}$$

El cambio de temperatura del sistema necesario es:

$$(98{,}0 - 21{,}0)\ \text{°C} = 77{,}0\ \text{°C}$$

El calor necesario para conseguir este cambio de temperatura es:

$$30{,}7\ \frac{\text{J}}{\cancel{\text{°C}}} \times 77{,}0\ \cancel{\text{°C}} = 2{,}36 \times 10^3\ \text{J}$$

Conclusión

Recuerde la capacidad calorífica es una magnitud que depende de la cantidad de sustancia. Observe también que la variación de temperatura se determina restando la temperatura final menos la inicial. Esto será importante para determinar el signo del valor del calor que se obtiene, como se verá en la siguiente sección.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios (kJ) hace falta para elevar la temperatura de 237 g de agua fría desde 4,0 a 37,0 °C (temperatura del cuerpo humano)?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios (kJ) hace falta para elevar la temperatura de 2,50 kg de Hg(l) desde −20,0 a −6,0 °C? Suponga para Hg(l) una densidad de 13,6 g/mL y una capacidad calorífica molar de 28,0 J mol^{-1} °C^{-1}.

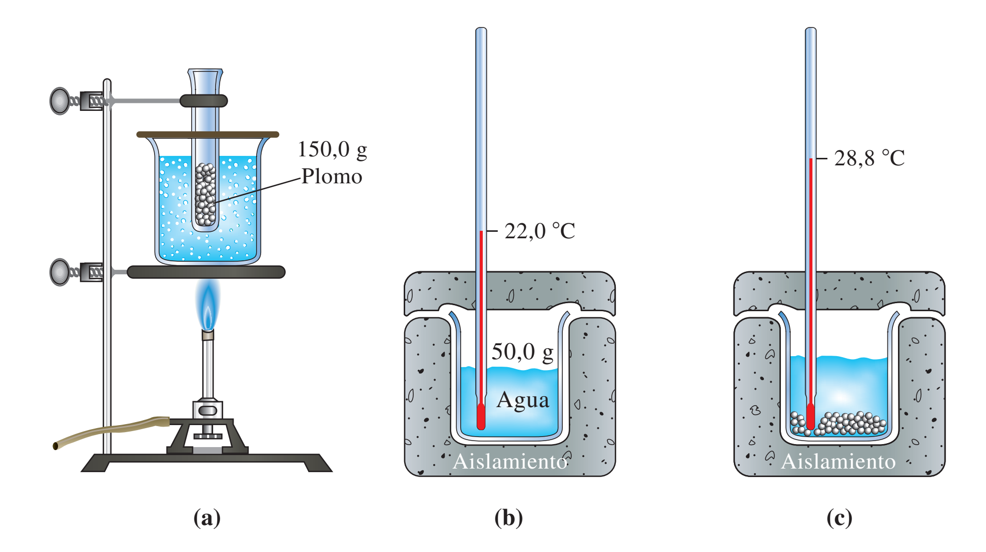
El razonamiento utilizado en el Ejemplo 7.1 puede resumirse en la Ecuación (7.5) que relaciona una masa de sustancia y su calor específico, con una variación de temperatura y una cantidad de calor.

$$\text{cantidad de calor} = \underbrace{\text{masa de sustancia} \times \text{calor específico}}_{\text{capacidad calorífica} = C} \times \text{variación de temp.} \qquad \textbf{(7.4)}$$

$$q = m \times \text{calor específico} \times \Delta T = C \times \Delta T \qquad \textbf{(7.5)}$$

◀ La letra griega *delta*, Δ, indica un *cambio* de una magnitud.

* El significado original del calor específico era el de una *razón:* la cantidad de calor necesaria para cambiar la temperatura de una cierta masa de sustancia dividida por la cantidad de calor necesaria para conseguir la misma variación de temperatura en la misma masa de agua. Con esta definición el calor específico no tendría unidades. El significado visto aquí es el utilizado más frecuentemente.



▶ FIGURA 7.3
Determinación del calor específico del plomo. Ilustración del Ejemplo 7.2
(a) Se calienta una muestra de 150,0 g de plomo hasta la temperatura de ebullición del agua (100,0 °C). **(b)** Se añade una muestra de 50,0 g de agua a un vaso que está térmicamente aislado y se mide su temperatura resultando ser 22,0 °C.
(c) Se echa el plomo caliente en el agua fría, la temperatura de la mezcla final plomo-agua es 28,8 °C.

▶ El símbolo > significa «mayor que» y < significa «menor que».

En la Ecuación (7.5), la variación de temperatura se expresa como $\Delta T = T_f - T_i$, donde T_f es la temperatura final y T_i es la temperatura inicial. Cuando la temperatura de un sistema aumenta $T_f > T_i$), ΔT es *positivo*. Un valor *positivo* de q significa que el sistema absorbe o *gana* calor. Cuando la temperatura de un sistema disminuye $T_f < T_i$), ΔT es *negativo*. Un valor *negativo* de q significa que el sistema cede o *pierde* calor a los alrededores.

Otro concepto que interviene en los cálculos de cantidades de calor es la **ley de la conservación de la energía**: en las interacciones entre un sistema y sus alrededores, la energía total permanece *constante*, la energía ni se crea ni se destruye. Aplicado al intercambio de calor esto significa que

$$q_{\text{sistema}} + q_{\text{alrededores}} = 0 \quad \textbf{(7.6)}$$

Así, el calor que *pierde* un sistema lo *ganan* sus alrededores y viceversa.

$$q_{\text{sistema}} = -q_{\text{alrededores}} \quad \textbf{(7.7)}$$

Determinación experimental de calores específicos

Veamos ahora cómo se utiliza la ley de la conservación de la energía en el experimento representado en la Figura 7.3. El objetivo es la determinación del calor específico del metal plomo. La transferencia de energía en forma de calor del plomo al agua, que está más fría, hace que la temperatura del plomo disminuya y la del agua aumente, hasta que el plomo y el agua se encuentren a la misma temperatura. Puede considerarse como sistema o bien el plomo, o bien el agua. Si consideramos que el plomo es el sistema, podemos escribir $q_{\text{plomo}} = q_{\text{sistema}}$. Además si el plomo más el agua se mantienen aislados térmicamente se puede suponer $q_{\text{agua}} = q_{\text{alrededores}}$. Entonces aplicando la Ecuación (7.7) se obtiene

$$q_{\text{plomo}} = -q_{\text{agua}} \quad \textbf{(7.8)}$$

El cálculo se completa en el Ejemplo 7.2.

EJEMPLO 7.2 Determinación de un calor específico a partir de datos experimentales

Utilice los datos de la Figura 7.3 para calcular el calor específico del plomo.

Planteamiento

Recuerde que si se conocen cuatro de las cinco magnitudes: q, m, calor específico, T_f, T_i, se puede resolver la Ecuación (7.5) y obtener la magnitud que falta. Sabemos por la Figura 7.3 que una masa conocida de plomo se calienta y se vierte sobre una cantidad conocida de agua a una temperatura conocida, que es la temperatura inicial. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la temperatura del agua es la temperatura final. En este tipo de problemas se utiliza la Ecuación (7.5).

Resolución

Primero se utiliza la Ecuación (7.5) para calcular q_{agua}.

$$q_{agua} = 50{,}0\,\text{g agua} \times \frac{4{,}18\,\text{J}}{\text{g agua °C}} \times (28{,}8 - 22{,}0)\,\text{°C} = 1{,}4 \times 10^3\,\text{J}$$

A partir de la Ecuación (7.8) se puede escribir:

$$q_{plomo} = -q_{agua} = -1{,}4 \times 10^3\,\text{J}$$

Ahora aplicando de nuevo la Ecuación (7.5) se obtiene:

$$q_{plomo} = 150{,}0\,\text{g plomo} \times \text{calor específico del plomo} \times (28{,}8 - 100{,}0)\,\text{°C} = -1{,}4 \times 10^3\,\text{J}$$

$$\text{calor específico del plomo} = \frac{-1{,}4 \times 10^3\,\text{J}}{150{,}0\,\text{g plomo} \times (28{,}8 - 100{,}0)\,\text{°C}} = \frac{-1{,}4 \times 10^3\,\text{J}}{150{,}0\,\text{g plomo} \times -71{,}2\,\text{°C}} = 0{,}13\,\text{J g}^{-1}\,\text{°C}^{-1}$$

Conclusión

El concepto clave es darse cuenta de que la energía en forma de calor, fluye del plomo (sistema) al agua (alrededores). Una manera rápida de comprobar que el problema está resuelto correctamente, es comprobar el signo de la respuesta final. El signo del calor específico debe ser siempre positivo y tener unidades de J g^{-1} $°C^{-1}$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Cuando se añade 1,00 kg de plomo a 100,0 °C (calor específico = 0,13 J g^{-1} $°C^{-1}$) a cierta cantidad de agua a 28,5 °C, la temperatura final de la mezcla plomo-agua es 35,2 °C. ¿Qué masa de agua hay?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se añade una muestra de 100,0 g de cobre a 100,0 °C (calor específico = 0,385 J g^{-1} $°C^{-1}$) a 50,0 g de agua a 26,5 °C. ¿Cuál es la temperatura final de la mezcla cobre-agua?

7.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Con el mínimo cálculo posible, estime la temperatura final cuando se añaden 100,0 mL de agua a 10,0 °C sobre 200,0 mL de agua a 70,00 °C. ¿Qué principio básico se utiliza y qué suposiciones se hacen para llegar a esa estimación?

Significado de los valores de los calores específicos

La Tabla 7.1 muestra los calores específicos de varias sustancias. Para muchas de ellas, el calor específico es menor que 1 J g^{-1} $°C^{-1}$. Unas pocas, el $H_2O(l)$ en particular, tienen calores específicos relativamente grandes. ¿Podemos explicar por qué el agua líquida tiene un alto calor específico? La respuesta es sí, pero la explicación requiere el uso de conceptos que aún no se han estudiado. La formación de enlaces de hidrógeno (que se discutirá en el Capítulo 12) es una de las razones por las que el agua tiene un alto calor específico.

Debido a su mayor complejidad a nivel molecular, los compuestos tienen generalmente más formas de almacenar la energía interna que los elementos; y tienden a tener valores de calor específico más altos. El agua, por ejemplo, tiene un calor específico treinta veces mayor que el del plomo. Se necesita una cantidad mucho mayor de calor para modificar la temperatura de una muestra de agua que para una muestra de igual masa de un metal.

Una consecuencia medioambiental del alto valor del calor específico del agua es el efecto de los lagos grandes en el clima local. Como un lago necesita mucho más tiempo para calentarse en verano y para enfriarse en invierno que otros tipos de terreno, las temperaturas son más frescas en verano y más cálidas en invierno en la orilla del lago que en las zonas más apartadas de este.

TABLA 7.1 Calores específicos, J g^{-1} $°C^{-1}$

Sólidos	
$Pb(s)$	0,130
$Cu(s)$	0,385
$Fe(s)$	0,449
$S_8(s)$	0,708
$P_4(s)$	0,769
$Al(s)$	0,897
$Mg(s)$	1,023
$H_2O(s)$	2,11
Líquidos	
$Hg(l)$	0,140
$Br_2(l)$	0,474
$CCl_4(l)$	0,850
$CH_3COOH(l)$	2,15
$CH_3CH_2OH(l)$	2,44
$H_2O(l)$	4,18
Gases	
$CO_2(g)$	0,843
$N_2(g)$	1,040
$C_3H_8(g)$	1,67
$NH_3(g)$	2,06
$H_2O(g)$	2,08

Datos del CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90.ª ed., David R. Lide (editor), Boca Raton, FL: Taylos & Francis Group, 2010.

7.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

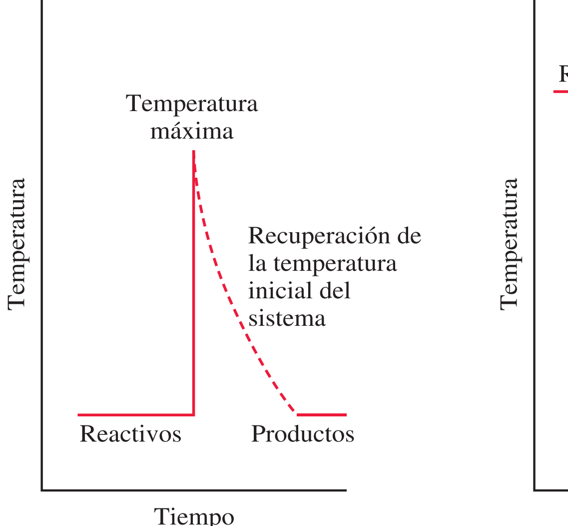
Dos objetos de la misma masa absorben la misma cantidad de calor cuando se calientan a la llama, pero la temperatura de uno aumenta más que la temperatura del otro. ¿Cuál tiene mayor calor específico?

7.3 Calores de reacción y calorimetría

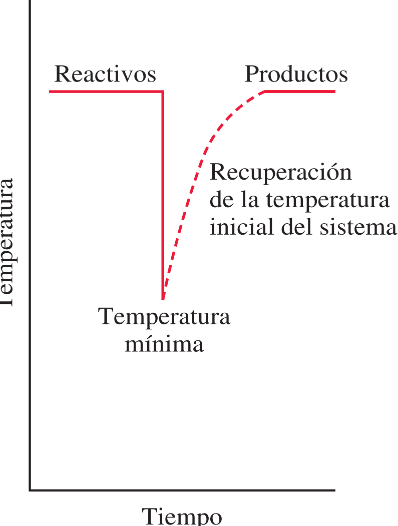
En la Sección 7.1 se introdujo el concepto de *energía térmica*, energía cinética asociada con el movimiento al azar de las moléculas. Otro tipo de energía que contribuye a la energía interna de un sistema es la **energía química**. Esta es la energía asociada con los enlaces químicos y las atracciones intermoleculares. Si pensamos que una reacción química es un proceso consistente en la ruptura de algunos enlaces químicos y la formación de otros nuevos, podemos esperar, en general, que cambie la energía química de un sistema como consecuencia de una reacción. Más aún, podemos esperar que parte de esta variación de energía se manifieste como calor. Un **calor de reacción**, q_r, es la cantidad de calor intercambiado entre un sistema y sus alrededores cuando tiene lugar una reacción química en el seno del sistema, a *temperatura constante*. Una de las reacciones más estudiadas es la reacción de combustión. Es una reacción tan común que frecuentemente se utiliza el término *calor de combustión* para referirse al calor liberado en una reacción de combustión.

Si una reacción tiene lugar en un sistema *aislado*, es decir, en un sistema que no intercambia materia o energía con sus alrededores, la energía térmica del sistema se modifica como consecuencia de la reacción y se produce un aumento o disminución de la temperatura. Imagine ahora que se permite al sistema previamente aislado interaccionar con sus alrededores. El calor de reacción es la cantidad de calor intercambiada entre el sistema y sus alrededores al reestablecerse en el sistema su temperatura inicial (Figura 7.4). En la práctica, el sistema no recupera físicamente su temperatura inicial, sino que se calcula la cantidad de calor que se *intercambiaría* si esto sucediese. Esto se hace por medio de una sonda (un termómetro) situado dentro del sistema que registra la variación de temperatura ocasionada por la reacción. Así se calcula el calor de reacción a temperatura constante, a partir del cambio de temperatura y otros datos del sistema.

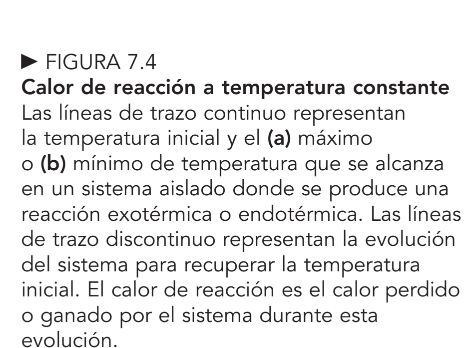
En este momento conviene introducir dos términos muy utilizados para referirse a los calores de reacción. Una reacción **exotérmica** es la que produce un aumento de la temperatura en un sistema aislado o hace que un sistema no aislado ceda calor a los alrededores. El calor de reacción de una reacción exotérmica es una magnitud negativa ($q_r < 0$). Una reacción **endotérmica** es la que produce una disminución de la temperatura del sistema aislado o hace que un sistema no aislado gane calor a costa de los alrededores. En este caso, el calor de reacción es una magnitud positiva ($q_r > 0$). Los calores de reacción se determinan experimentalmente en un dispositivo para medir cantidades de calor denominado **calorímetro**. Veremos dos tipos de calorímetros en esta sección y consideraremos a ambos como sistemas *aislados*.

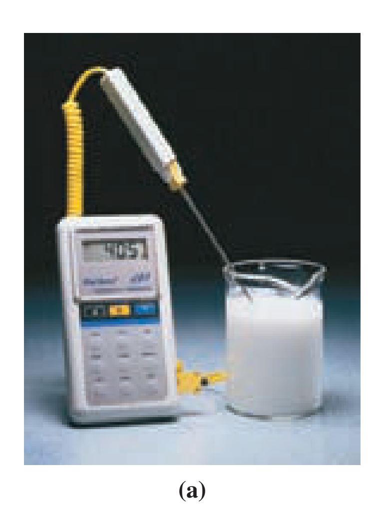


(a) Reacción exotérmica

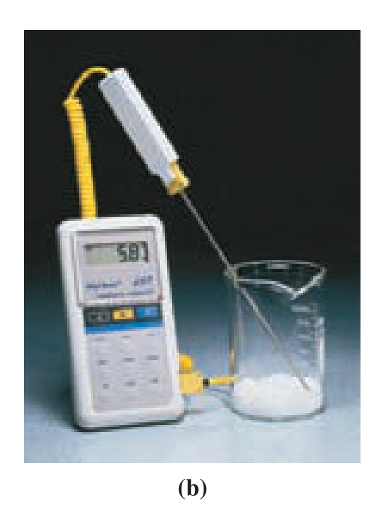


(b) Reacción endotérmica


▶ FIGURA 7.4
Calor de reacción a temperatura constante
Las líneas de trazo continuo representan la temperatura inicial y el **(a)** máximo o **(b)** mínimo de temperatura que se alcanza en un sistema aislado donde se produce una reacción exotérmica o endotérmica. Las líneas de trazo discontinuo representan la evolución del sistema para recuperar la temperatura inicial. El calor de reacción es el calor perdido o ganado por el sistema durante esta evolución.



(a)



(b)

◀ **Reacciones exotérmicas y endotérmicas**
(a) Una reacción exotérmica. La cal apagada $Ca(OH)_2$ se obtiene por la reacción entre el agua y la cal viva (CaO). Los reactivos se mezclan a temperatura ambiente, pero la temperatura de la mezcla sube hasta 40,5 °C.

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

(b) Una reacción endotérmica. Cuando se mezclan $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s)$ y $NH_4Cl(s)$ a temperatura ambiente, la temperatura desciende a 5,8 °C debido a la reacción:

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2NH_3(aq) + 8H_2O(l)$$

Bomba calorimétrica

El tipo de calorímetro que se muestra en la Figura 7.5 se llama **bomba calorimétrica** y está especialmente diseñado para medir el calor desprendido en una reacción de combustión. El sistema está formado por todo lo que se encuentra dentro de la doble pared exterior del calorímetro, incluyendo el recipiente de acero y sus contenidos, el agua en la que está sumergido este recipiente, el termómetro, el agitador, etc. El sistema está *aislado* de sus alrededores. Cuando tiene lugar la reacción de combustión, la energía química se transforma en energía térmica y la temperatura del sistema aumenta. Como se acaba de precisar, el calor de la reacción es la cantidad de calor que el sistema debería *ceder* a sus alrededores para recuperar su temperatura inicial. A su vez, esta cantidad de calor es exactamente el valor *opuesto* de la energía térmica ganada por la bomba calorimétrica y sus contenidos ($q_{calorim}$).

RECUERDE
que la temperatura de una mezcla de reacción suele cambiar durante la reacción y es necesario que la mezcla recupere su temperatura inicial (real o hipotéticamente) antes de establecer cuánto calor se intercambia con los alrededores.

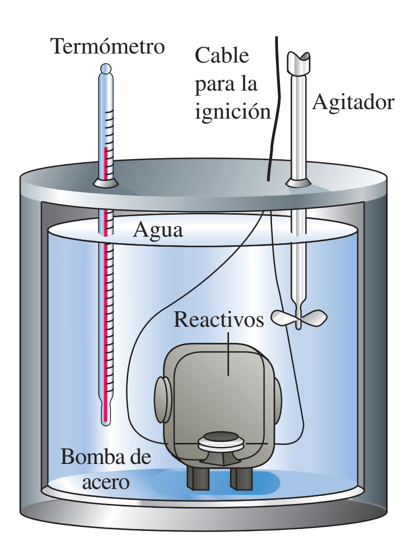
$$q_r = -q_{calorim} \text{ (donde } q_{calorim} = q_{bomba} + q_{agua} \ldots) \qquad \textbf{(7.9)}$$

Si montamos la bomba calorimétrica exactamente igual cada vez que la utilizamos, es decir, empleamos el mismo recipiente, la misma cantidad de agua, etc., podemos definir una *capacidad calorífica del calorímetro*. Esta es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura del conjunto del calorímetro. Cuando multiplicamos esta capacidad calorífica por el incremento de temperatura observado, obtenemos $q_{calorim}$.

◀ La capacidad calorífica de la bomba calorimétrica debe determinarse experimentalmente.

$$q_{calorim} = \text{capacidad calorífica del calorímetro} \times \Delta T \qquad \textbf{(7.10)}$$

Y, entonces, a partir de $q_{calorim}$ establecemos q_r, como se hace en el Ejemplo 7.3, en el que se determina el calor de combustión de la sacarosa (azúcar).



◀ FIGURA 7.5
Una bomba calorimétrica
Se inserta un alambre de hierro en la muestra que está en la parte inferior del recipiente de acero. Este recipiente se monta y se llena con $O_2(g)$ a alta presión. Después se sumerge en agua dentro del calorímetro y se mide la temperatura inicial. Un pulso corto de corriente eléctrica calienta la muestra hasta que comienza a arder. Después de la combustión, se mide la temperatura final del dispositivo calorimétrico. Como la mezcla de reacción está confinada en el recipiente de acero que tiene un volumen fijo, se dice que la reacción tiene lugar a *volumen constante*. En la Sección 7-6 se examina el significado de este hecho.

EJEMPLO 7.3 Determinación de un calor de reacción a partir de datos de una bomba calorimétrica

La combustión de 1,010 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de 24,92 a 28,33 °C. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es 4,90 kJ/°C. **(a)** ¿Cuál es el calor de combustión de la sacarosa, expresado en kilojulios por mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$? **(b)** Verifique la frase publicitaria de los productores del azúcar que una cucharadita de azúcar (aproximadamente 4,8 g) solo contiene 19 calorías.

Planteamiento

Se dan el calor específico y dos temperaturas, la inical y final, lo que indica que debemos usar la Ecuación (7.5). En este tipo de experimentos, se obtiene la cantidad de calor generada por la reacción midiendo el cambio de temperatura de los alrededores. Es decir, $q_r = -q_{calorim}$.

Resolución

(a) Primero podemos calcular $q_{calorim}$ con la Ecuación (7.10).

$$q_{calorim}\ 4{,}90\ \text{kJ/°C} \times (28{,}33 - 24{,}92)\ \text{°C} = (4{,}90 \times 3{,}41)\ \text{kJ} = 16{,}7\ \text{kJ}$$

Ahora utilizando la Ecuación (7.9) se obtiene

$$q_r = -q_{calorim} = -16{,}7\ \text{kJ}$$

Este es el calor de combustión de la muestra de 1,010 g.
Para cada gramo de $C_{12}H_{22}O_{11}$

$$q_r = \frac{-16{,}7\ \text{kJ}}{1{,}010\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} = -16{,}5\ \text{kJ/g}\ C_{12}H_{22}O_{11}$$

Por mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$:

$$q_r = \frac{-16{,}5\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{342{,}3\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{1\ \text{mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}} = -5{,}65 \times 10^3\ \text{kJ/mol}\ C_{12}H_{22}O_{11}$$

(b) Para determinar el contenido calórico de la sacarosa podemos utilizar el calor de combustión por gramo de la sacarosa obtenido en el apartado **(a)**, junto con un factor para pasar de kilojulios a kilocalorías. Como 1 cal = 4,184 J, 1 kcal= 4,184 kJ.

$$?\ \text{kcal} = \frac{4{,}8\ \text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}}{1\ \text{cucharada}} \times \frac{-16{,}5\ \text{kJ}}{\text{g}\ C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1\ \text{kcal}}{4{,}184\ \text{kJ}} = \frac{-19\ \text{kcal}}{\text{cucharada}}$$

Una caloría en nutrición son realmente 1000 cal, ó 1 kcal. Por consiguiente, la frase publicitaria es cierta.

Conclusión

Una reacción de combustión es una reacción exotérmica, que significa que la energía en forma de calor, fluye del sistema en reacción a los alrededores. Por consiguiente, la q de una reacción de combustión es negativa.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La vainillina es un componente natural de la vainilla, comercializado para utilizarlo en sabores artificiales a vainilla. La combustión de 1,013 g de vainillina, $C_8H_8O_3$, en la misma bomba calorimétrica del Ejemplo 7.3, hace que la temperatura se eleve desde 24,89 a 30,09 °C. ¿Cuál es el calor de combustión de la vainillina, expresado en kilojulios por mol?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La combustión de una muestra de 1,176 g de ácido benzoico ($HC_7H_5O_2$) en una bomba calorimétrica ocasiona un *incremento* de la temperatura de 4,96 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica? El calor de combustión del ácido benzoico es −26,42 kJ/g.

El calorímetro de «vaso de poliestireno»

En los laboratorios de química general es mucho más probable que se encuentre con un sencillo calorímetro como el de la Figura 7.6, que con una bomba calorimétrica. Se mezclan los reactivos (generalmente en disolución acuosa) en un vaso de poliestireno y se mide la variación de temperatura. El poliestireno es un buen aislante térmico, así que hay muy poca transferencia de calor del vaso al aire circundante. Consideramos el sistema formado por el vaso y su contenido como un sistema *aislado*.

Al igual que con la bomba calorimétrica, se define el calor de reacción como la cantidad de calor que se intercambiaría con los alrededores al recuperar el calorímetro su temperatura inicial. Pero, de nuevo, el calorímetro no recupera físicamente sus condiciones iniciales. Simplemente se toma como calor de la reacción el *valor opuesto* de la cantidad de calor que ocasiona la variación de temperatura en el calorímetro. Es decir, se utiliza la Ecuación (7.9): $q_r = -q_{calorim}$.

En el Ejemplo 7.4 hacemos ciertas suposiciones para simplificar los cálculos, pero en medidas más precisas no se harían estas simplificaciones (*véase* el Ejercicio 25).

EJEMPLO 7.4 Determinación de un calor de reacción a partir de datos calorimétricos

La reacción clave en la neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte es la combinación de $H^+(aq)$ y $OH^-(aq)$ para dar agua (recuerde la Sección 5.3).

$$H(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

Se introducen en un calorímetro de vaso de poliestireno se añaden dos disoluciones: 25,00 mL de HCl(aq) 2,50 M y 25,00 mL de NaOH(aq) 2,50 M, ambas a 21,1 °C, y se permite que reaccionen. La temperatura aumenta hasta 37,8 °C. Determine el calor de la reacción de neutralización por mol de H_2O formada. ¿Cómo es la reacción, exotérmica o endotérmica?

Planteamiento

Además de suponer que el calorímetro es un sistema aislado, suponga que todo lo que absorbe calor en el sistema son los 50,00 mL de agua. Esta suposición no tiene en cuenta que se forman 0,0625 mol de NaCl y de H_2O, que la densidad de la disolución de NaCl(aq) resultante no es exactamente 1,00 g/mL, y que su calor específico no es exactamente 4,18 J g^{-1} $°C^{-1}$. Tampoco tiene en cuenta la pequeña capacidad calorífica del vaso de poliestireno.

Como la reacción es una reacción de neutralización, llamaremos al calor de reacción, q_{neutr}. Según la Ecuación (7.9), $q_{neutr} = -q_{calorim}$, y aceptando las suposiciones anteriores, se puede resolver el problema.

Resolución

Empezamos con

$$q_{calorim} = 50{,}00\,\text{mL} \times \frac{1{,}00\,\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{4{,}18\,\text{J}}{\text{g}\,°\text{C}} \times (37{,}8 - 21{,}1)\,°\text{C} = 3{,}5 \times 10^3\,\text{J}$$

$$q_{neutr} = -q_{calorim} = -3{,}5 \times 10^3\,\text{J} = -3{,}5\,\text{kJ}$$

La cantidad de H^+ que hay en 25,00 mL de HCl 2,50 M es:

$$?\,\text{mol H}^+ = 25{,}00\,\text{mL} \times \frac{1\,\text{L}}{1000\,\text{mL}} \times \frac{2{,}50\,\text{mol}}{1\,\text{L}} \times \frac{1\,\text{mol H}^+}{1\,\text{mol HCl}} = 0{,}0625\,\text{mol H}^+$$

Análogamente, en 25,00 mL de NaOH 2,50 M hay 0,0625 mol de OH^-. Por tanto, los H^+ y OH^- se combinan formándose 0,0625 mol de H_2O. (H^+ y OH^- están en proporciones *estequiométricas*; ninguno está en exceso).

Por cada mol de H_2O que se obtiene:

$$q_{neutr} = \frac{-3{,}5\,\text{kJ}}{0{,}0625\,\text{mol H}_2\text{O}} = -56\,\text{kJ/mol H}_2\text{O}$$

Conclusión

Como q_{neutr} es una magnitud *negativa*, la reacción de neutralización es *exotérmica*. Incluso se puede considerar que el resultado de esta reacción: $q_{neutr} = -56$ kJ/mol; es un resultado más general. Se obtiene el mismo valor de q_{neutr} en cualquier reacción de ácido fuerte con base fuerte, porque la ecuación iónica neta es la misma en todas las reacciones de ácido fuerte con base fuerte.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se introducen dos disoluciones, 100,0 mL de $AgNO_3$(aq) 1,00 M y 100,0 mL de NaCl(aq) 1,00 M, inicialmente ambas a 22,4 °C, en un calorímetro que es un vaso de poliestireno y se hacen reaccionar. La temperatura sube hasta 30,2 °C. Determine qr por mol de AgCl(s) en la reacción.

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se introducen en un calorímetro que es un vaso de poliestireno, dos disoluciones, 100,0 mL de HCl(aq) 1,020 M y 50,0 mL de NaOH(aq) 1,988 M, inicialmente ambas a 24,52 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla? Haga las mismas suposiciones del Ejemplo 7.4 y utilice el calor de neutralización calculado en este ejemplo. (*Sugerencia:*¿cuál es el reactivo limitante?)

▲ FIGURA 7.6
Un calorímetro de plástico
La mezcla reactiva está dentro del vaso interior. El vaso exterior de poliestireno proporciona un mejor aislamiento térmico del aire circundante. El vaso está cerrado mediante una tapa de corcho. A través de ella se insertan un termómetro y un agitador hasta sumergirse en la mezcla de reacción. La reacción en el calorímetro tiene lugar a la *presión constante* de la atmósfera. En la Sección 7.6 se estudian las diferencias entre las reacciones a volumen constante y a presión constante.

7.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cómo se determina el calor específico de la bomba calorimétrica o del calorímetro de disolución (vaso de poliestireno)?

7.4 Trabajo

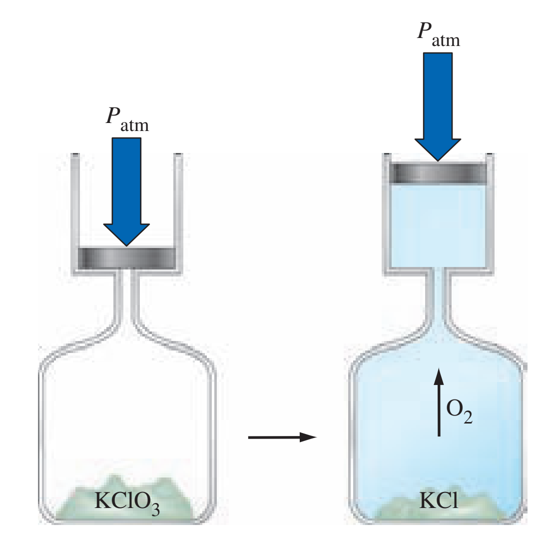
Hemos visto que las reacciones químicas suelen ir acompañadas de efectos caloríficos, en algunas reacciones también interviene el trabajo. El sistema puede realizar trabajo sobre los alrededores o viceversa. Considere la descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno. Suponga que esta descomposición se lleva a cabo en un recipiente especial que se muestra en la Figura 7.7. Las paredes del recipiente no se desplazan debido a la presión de la expansión del O_2(g) excepto el pistón que cierra la parte superior del cilindro acoplado al vaso. La presión del O_2(g) es superior a la atmosférica y el pistón asciende por lo que el sistema realiza trabajo sobre los alrededores. ¿Se da cuenta que aunque se eliminase el pistón se seguiría realizando un trabajo al expandirse el O_2(g) desplazando a los otros gases de la atmósfera? El trabajo realizado al expandirse o comprimirse un gas se denomina **trabajo de presión-volumen**, o trabajo *P-V*. Este tipo de trabajo es el que realizan los explosivos y los gases formados en la combustión de la gasolina en el motor de un automóvil.

Examinemos a continuación un caso más simple para ver cómo se calcula un trabajo *P-V*.

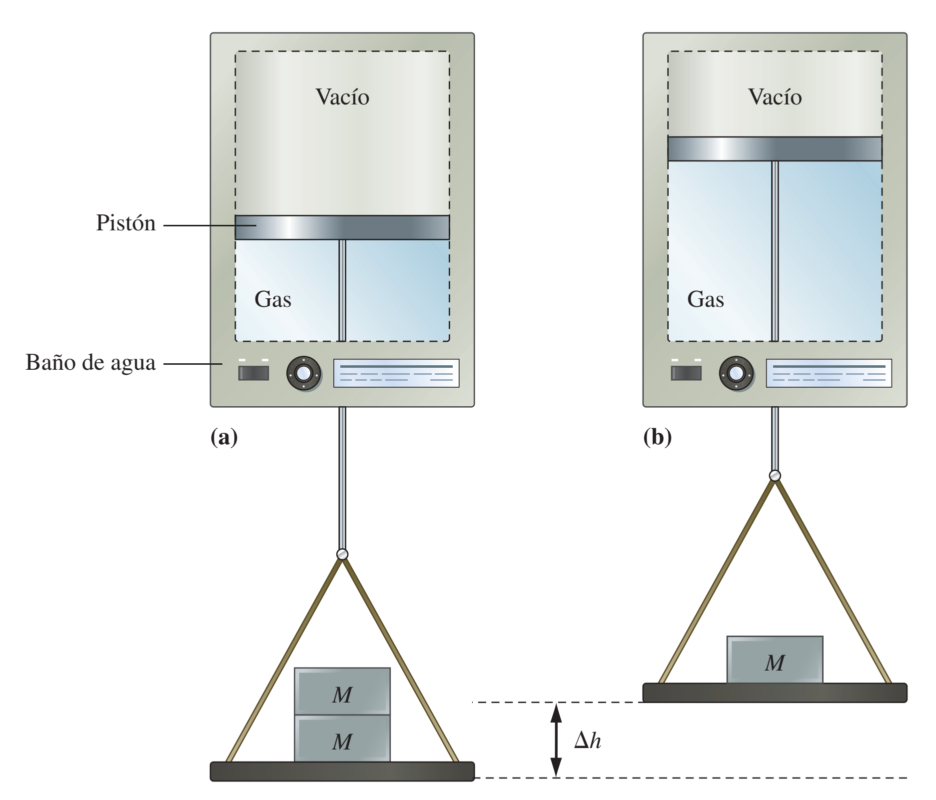
En la Figura 7.8(a), una cierta cantidad de gas está confinada en un cilindro por medio de un pistón (sin peso) que se mueve libremente, y al que está sujeto un platillo (sin peso) en el que descansan dos masas iguales, que sirven para sujetar el gas y evitar su expansión. El gas se mantiene en el interior del cilindro, y en el espacio por encima del pistón se ha hecho el vacío. El cilindro está rodeado por una camisa termostatizada, de manera que el gas se mantiene a temperatura constante. Ahora, imaginemos que se quita una de las dos masas sobre el platillo. Llamemos M a la masa que queda sobre el platillo. El gas se expande y la masa M se moverá en contra de la gravedad, situación representada en la Figura 7.8(b). Tras la expansión, el gas ha desplazado al pistón una distancia hacia arriba, Δh; que ha duplicado el volumen del gas y reducido su presión.

Veamos ahora cómo intervienen la presión y el volumen a la hora de calcular el trabajo de *presión-volumen* realizado por el gas al expandirse. Podemos calcular el trabajo realizado por el gas al mover la masa M un desplazamiento Δh. Se puede utilizar la Ecuación (7.1) para calcular el trabajo realizado

$$\text{trabajo } (w) = \text{fuerza } (M \times g) \times \text{distancia } (\Delta h) = -M \times g \times \Delta h$$



▶ FIGURA 7.7
Ilustración del trabajo (de expansión) de la reacción química $2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$
El gas oxígeno que se forma empuja la pesa hacia arriba y, al hacerlo, realiza trabajo sobre los alrededores.



▲ FIGURA 7.8
Trabajo presión-volumen
(a) En este hipotético aparato se confina un gas con un pistón (sin masa) de área *A*. Un hilo (sin masa) está sujeto al pistón y el gas se contiene por la acción de dos masas (2 *M*) que penden del hilo sobre un platillo sin masa. El cilindro está inmerso en un gran baño de agua para mantener la temperatura del gas constante. El estado inicial del gas es: $P_i = 2\ Mg/A$, con un volumen V_i y temperatura *T*. **(b)** Cuando la presión externa que sujeta al gas se disminuye bruscamente quitando una de las masas, el gas se expande, empujando el pistón hacia arriba una distancia, Δh. El aumento de volumen del gas, ΔV, es el producto del área del cilindro (*A*) por la distancia, Δh. El estado final del gas es: $P_f = Mg/A$, con un volumen V_f y temperatura *T*.

La magnitud de la fuerza ejercida por la masa M es $M \times g$, siendo g la aceleración de la gravedad. El signo negativo aparece porque la fuerza actúa en sentido opuesto al movimiento del pistón.

Si multiplicamos la expresión del trabajo por A/A, y tenemos en cuenta la Ecuación (6.1), presión = fuerza $(M \times g)$ /área (A), se obtiene:

$$w = -\frac{M \times g}{A} \times \Delta h \times A = -P_{ext}\Delta V \qquad \textbf{(7.11)}$$

La presión que interviene en el trabajo de presión-volumen es la presión externa al gas (P_{ext}) que en nuestro experimento es igual al peso que empuja al pistón hacia abajo, y vale Mg/A. Obsérvese que el producto del área (A) por la altura (Δh) es igual a un volumen, la variación de volumen, ΔV, producida por la expansión.

Las características importantes de la Ecuación (7.11) son el signo *menos* y el término P_{ext}. El signo menos se debe al convenio de signos que se introduce en la siguiente sección. Cuando un gas se expande ΔV es positivo y w es negativo indicando que una energía abandona el sistema en forma de trabajo. Cuando un gas se comprime ΔV es negativo y w es positivo indicando que una energía entra en el sistema en forma de trabajo. El término P_{ext} es la presión *externa*, la presión contra la que se expande el sistema o la presión aplicada para comprimir un sistema. En muchos casos, la presión interna del sistema es prácticamente igual a la presión externa y por ello indicaremos la presión en la Ecuación (7.11) simplemente como P.

◀ El trabajo es negativo cuando la energía sale del sistema y positivo cuando la energía entra en el sistema. Este criterio es consistente con el signo asociado al calor de reacción (q) en los procesos endotérmicos y exotérmicos.

▶ La unidad atm L, o L atm, es la atmósfera-litro que se sigue utilizando.

Si la presión se expresa en bares o atmósferas y el volumen en litros, la unidad de trabajo es bar L o atm L, Sin embargo, la unidad SI de trabajo es el julio, J. Para convertir bar L o atm L en J, se utiliza una de las siguientes relaciones, ambas *exactas*:

$$1 \text{ bar L} = 100 \text{ J} \qquad 1 \text{ atm L} = 101{,}325 \text{ J}$$

Estas relaciones son fáciles de deducir, comparando los valores de la constante de los gases, R, dados en la Tabla 6.3. Por ejemplo, como $R = 8{,}3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0{,}083145 \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se obtiene:

$$\frac{8{,}3145 \text{ J } \cancel{\text{K}^{-1}} \cancel{\text{mol}^{-1}}}{0{,}083145 \text{ bar L } \cancel{\text{K}^{-1}} \cancel{\text{mol}^{-1}}} = 100 \frac{\text{J}}{\text{bar L}}$$

EJEMPLO 7.5 Cálculo del trabajo de presión-volumen

Suponga que el gas de la Figura 7.8 es 0,100 mol de He a 298 K, que las dos masas ejercen una presión de 2,40 atm sobre el gas en la Figura 7.8(a) y que una sola masa ejerce una presión de 1,20 atm en la Figura 7.8(b). ¿Cuánto trabajo, expresado en julios, se realiza cuando se expande el gas, a temperatura constante?

Planteamiento

Se dan datos suficientes para calcular los volúmenes inicial y final del gas (observe que en los cálculos no importa quién sea el gas porque se supone comportamiento de gas ideal). Una vez que se conocen los volúmenes, se puede calcular ΔV. El término de presión externa en el trabajo de presión-volumen es la presión *final*: 1,20 atm. Por último, es necesario multiplicar el producto $-P_{ext} \times \Delta V$ por un factor para pasar el trabajo de atm L a julios.

Resolución

Calculemos primero los volúmenes inicial y final.

$$V_{\text{inicial}} = \frac{nRT}{P_i} = \frac{0{,}100 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2{,}40 \text{ atm}} = 1{,}02 \text{ L}$$

$$V_{\text{final}} = \frac{nRT}{P_f} = \frac{0{,}100 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1{,}20 \text{ atm}} = 2{,}04 \text{ L}$$

$$\Delta V = V_f - V_i = 2{,}04 \text{ L} - 1{,}02 \text{ L} = 1{,}02 \text{ L}$$

$$w = -P_{ext} \times \Delta V = -1{,}20 \text{ atm} \times 1{,}02 \text{ L} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ L atm}} = -1{,}24 \times 10^2 \text{ J}$$

Conclusión

El signo menos significa que el gas al expandirse (es decir, el sistema) realiza trabajo sobre los alrededores. Recuerde que la ecuación del gas ideal implica la ley de Boyle: el volumen de una cantidad fija de gas, a temperatura constante, es inversamente proporcional a la presión. Por tanto, el volumen final podría haberse calculado simplemente:

$$V_f = 1{,}02 \text{ L} \times \frac{2{,}40 \text{ atm}}{1{,}20 \text{ atm}} = 2{,}04 \text{ L}$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué trabajo, expresado en julios, se realiza cuando 0,225 mol de N_2 a una temperatura constante de 23 °C se expanden 1,50 L frente a una presión externa de 0,750 atm? (*Sugerencia:* ¿qué parte de esta información hace falta?)

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué trabajo, expresado en julios, se realiza cuando se comprimen 50,0 g de $N_2(g)$ en un cilindro de 75,0 L bajo una presión externa de 2,50 atm a una temperatura constante de 20,0 °C? El cilindro es similar al de la Figura 7.8.

7.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un gas en un cilindro cerrado de 1,0 L tiene una presión inicial de 10,0 bar. Al final de un proceso la presión es 5,0 bar. El volumen del cilindro permanece constante durante este tiempo. ¿Qué forma de energía se ha transferido a través de las paredes para producir este cambio? ¿En qué dirección se ha producido el flujo de energía?

Este resultado confirma que 1 bar L = 100 J. ¿Cómo establecer que 1 atm L es exactamente 101,325 J? Recuerde que 1 atm es exactamente 1,01325 bar (*véase* la Tabla 6.1). Entonces, 1 atm L = 1,01325 bar L = 1,01325 × 100 J = 101,325 J.

7.5 El primer principio de la termodinámica

La absorción o desprendimiento de calor y la realización de trabajo implican cambios en la energía del sistema y sus alrededores. Al estudiar la energía de un sistema, se utiliza el concepto de energía interna y la relación de esta magnitud con el calor y el trabajo.

La **energía interna, *U*** es la energía total del sistema (cinética y potencial), incluyendo la *energía cinética traslacional* de las moléculas, la energía asociada a las rotaciones y vibraciones de las moléculas, la energía almacenada en los enlaces químicos y las atracciones intermoleculares y la energía asociada a los electrones de los átomos. En la Figura 7.9 se muestran algunas de estas formas de energía interna. La energía interna también incluye la energía asociada a las interacciones de protones y neutrones en los núcleos atómicos, pero esta contribución no se modifica en las reacciones químicas. Un sistema *solo* tiene energía interna. El calor y el trabajo son manifestaciones del intercambio de energía entre el sistema y los alrededores. *El calor y el trabajo solo existen durante un cambio del sistema*. La relación entre calor (q), trabajo (w) y las variaciones de energía interna (ΔU) viene dada por la ley de la conservación de la energía, expresada en la forma conocida como **el primer principio de la termodinámica.**

$$\Delta U = q + w \qquad \textbf{(7.12)}$$

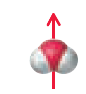
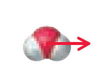
Si se tiene en cuenta que un sistema aislado no puede intercambiar ni calor ni trabajo con sus alrededores, $\Delta U_{\text{sistema aislado}} = 0$, y se puede afirmar que:

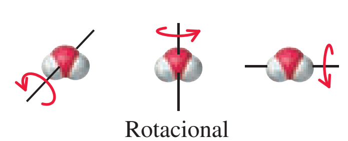
La energía de un sistema aislado permanece constante.

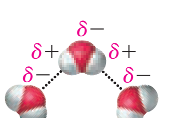
Al utilizar la Ecuación (7.12) tenga en cuenta estas importantes puntualizaciones.

- Una energía que se *incorpora* al sistema lleva signo *positivo*. Así, si un calor es *absorbido* por el sistema, $q > 0$. Si se realiza un trabajo *sobre* el sistema, $w > 0$.
- Una energía que *abandona* el sistema lleva signo *negativo*. Así, si un calor es *cedido* por el sistema, $q < 0$. Si un trabajo es realizado *por* el sistema, $w < 0$.
- En general, la energía interna de un sistema se modifica como resultado de una energía que se incorpora o que abandona el sistema en forma de calor y/o trabajo. Si el balance es tal que entra en el sistema más energía de la que sale, ΔU es *positivo*. Si sale más energía de la que entra, ΔU es *negativo*.
- Una consecuencia de $\Delta U_{\text{sistema aislado}} = 0$ es que $\Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{alrededores}}$ es decir, la energía se conserva.

Estas ideas se resumen en la Figura 7.10 y se ilustran en el Ejemplo 7.6.

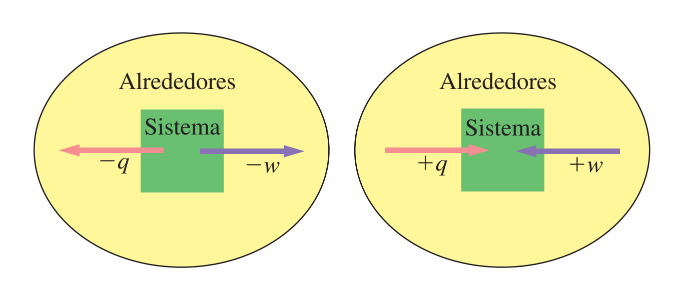







▲ FIGURA 7.9
Contribuciones a la energía interna de un sistema
Los modelos representan moléculas de agua y las flechas indican los movimientos que experimentan. Los símbolos δ+ y δ− en las atracciones intermoleculares entre las moléculas de agua indican una separación de cargas, que produce unos centros de carga positiva y negativa más pequeñas que las cargas iónicas. En el Capítulo 12 se estudian estas atracciones intermoleculares.

RECUERDE
que el calor es el flujo desordenado de la energía y el trabajo es el flujo ordenado de la energía



◀ FIGURA 7.10
Convenio de signos utilizado en termodinámica
Las flechas representan la dirección del flujo de calor (⟶) y trabajo (⟶). En el diagrama de la izquierda, el signo (−) significa que la energía abandona el sistema pasando a los alrededores. En el diagrama de la derecha, el signo (+) se utiliza para la energía que entra en el sistema procedente de los alrededores. Este convenio de signos es consistente con la expresión $\Delta U = q + w$.

EJEMPLO 7.6 Relación entre ΔU, q y w mediante el primer principio de la termodinámica

En la expansión de un gas (recuerde la Figura 7.8), este absorbe un calor de 25 J y realiza un trabajo de 243 J. ¿Cuál es el valor de ΔU para este gas?

Planteamiento

La clave para resolver problemas de este tipo está en asignar correctamente los signos de las cantidades de calor y trabajo. Como el calor es absorbido por el sistema entrando en él, q es *positivo*. Como el trabajo es realizado *por* el sistema y representa una energía que lo *abandona*, w es *negativo*. Puede resultarle útil escribir los valores de q y w con sus signos correctos encerrados entre paréntesis y, a continuación, completar el cálculo.

Resolución

$$\Delta U = q + w = (+25\ \text{J}) + (-243\ \text{J}) = 25\ \text{J} - 243\ \text{J} = -218\ \text{J}$$

Conclusión

El signo negativo para la variación de energía interna, ΔU, significa que el sistema, en este caso el gas, ha perdido energía.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Al comprimir un gas se realiza sobre el sistema un trabajo de 355 J y simultáneamente el sistema cede un calor de 185 J. ¿Cuál es el valor de ΔU para el sistema?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si la energía interna de un sistema *disminuye* 125 J y simultáneamente el sistema *absorbe* 54 J en forma de calor, ¿realiza el sistema un trabajo o se realiza un trabajo sobre él? ¿Cuál es este trabajo?

7.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Cuando se inyecta agua en un globo lleno de amoníaco gas, el globo se encoge y se siente templado. ¿Cuáles son las fuentes de calor y de trabajo, y cuál es el signo de q y w en el proceso?

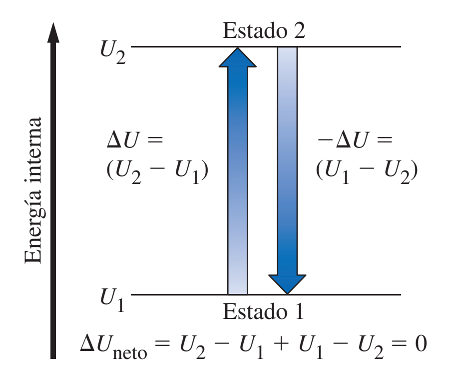
Funciones de estado

Para describir un sistema completamente es necesario indicar su temperatura y presión y los tipos y cantidades de sustancias que lo componen. Cuando se tiene esta información se dice que se ha especificado el *estado* del sistema. Cualquier propiedad que tiene un único valor cuando el estado del sistema está definido se dice que es una **función de estado**. Por ejemplo, una muestra de agua pura a 20 °C (293,15 K) y a la presión de 100 kPa está en un estado especificado. La densidad del agua en este estado es 0,99820 g/mL. Se puede establecer que esta densidad tiene un valor definido, es decir, que es una función de estado de la siguiente forma:

Obtenga tres muestras distintas de agua, una purificada por destilación de agua superficial, otra sintetizada quemando $H_2(g)$ en $O_2(g)$ puro y otra preparada a partir del agua de hidratación del $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ por condensación del agua vapor a líquido. Las densidades de estas tres muestras distintas en el estado que se ha especificado son la misma, 0,99820 g/mL. Por tanto, el valor de una función de estado depende del estado del sistema y no de como se haya alcanzado este estado.

La energía interna de un sistema es una función de estado, aunque no existe un método sencillo para medirla o calcularla. Es decir, no se puede escribir un valor para U de un sistema de manera análoga a como se da el valor: $d = 0{,}99820$ g/mL; para la densidad del agua a 20 °C. Afortunadamente no es necesario conocer el valor real de U. Piense por ejemplo en el calentamiento de 10,0 g de hielo a 0 °C hasta una temperatura final de 50 °C. La energía interna del hielo a 0 °C tiene un determinado valor, U_1, mientras que la del agua líquida a 50 °C tiene otro valor, U_2. La *diferencia* entre los valores de la energía interna en estos dos estados también tiene un valor determinado, $\Delta U = U_2 - U_1$, y esta diferencia *sí* puede medirse con precisión. Es la cantidad de energía (en forma de calor) que debe transferirse de los alrededores al sistema durante el cambio del estado 1 al estado 2. Como ilustración, considere el esquema que se muestra a continuación. Imagine que un sistema cambia del estado 1 al estado 2 y después de nuevo al estado 1.

$$\text{Estado 1 } (U_1) \xrightarrow{\Delta U} \text{Estado 2 } (U_2) \xrightarrow{-\Delta U} \text{Estado 1 } (U_1)$$



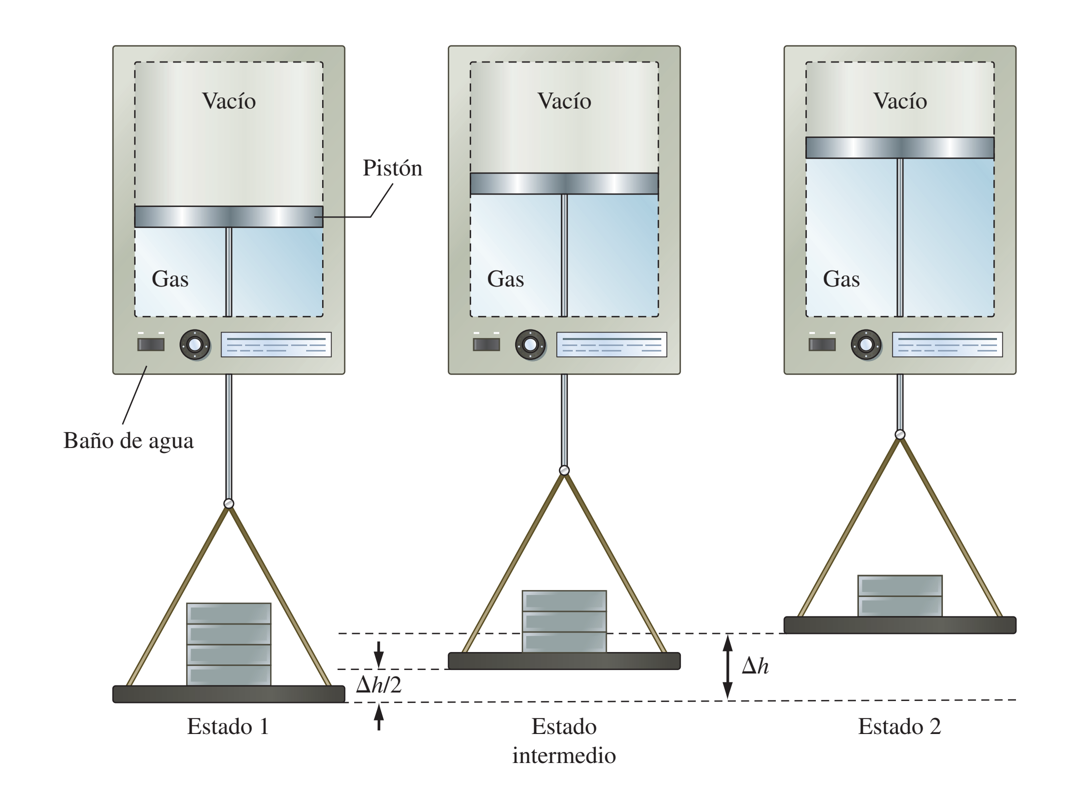
Como U tiene un valor determinado en cada estado, ΔU también tiene un valor único, $U_2 - U_1$. La variación de energía interna cuando el sistema vuelve del estado 2 al estado 1 es $-\Delta U = U_1 - U_2$. Por tanto, la variación *neta* de energía interna es

$$\Delta U + (-\Delta U) = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0$$

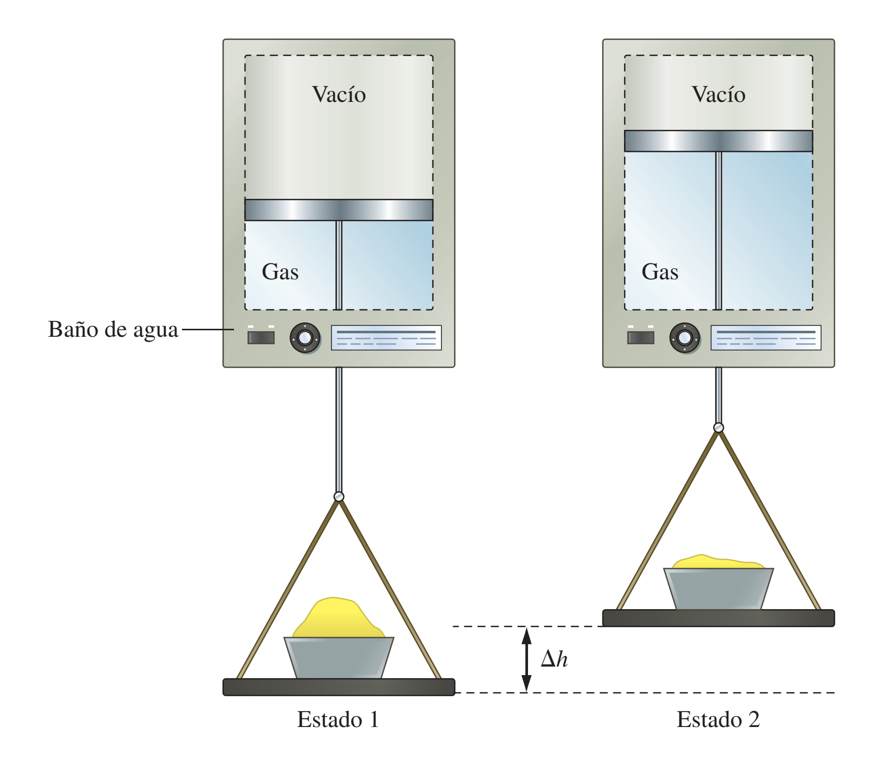
Esto significa que la energía interna vuelve a su valor inicial U_1, como debe ser puesto que es una función de estado. Es importante darse cuenta que cuando se invierte el sentido de la transformación, se cambia el signo de ΔU.

Funciones que dependen de la trayectoria

Al contrario que la energía interna y los cambios de energía interna, el calor (q) y el trabajo (w) *no* son funciones de estado. Sus valores dependen del camino o trayectoria seguido cuando el sistema experimenta un cambio. Podemos ver por qué sucede esto considerando de nuevo el proceso descrito en la Figura 7.8 y el Ejemplo 7.5. Piense en 0,100 mol de He a 298 K y bajo la presión de 2,40 atm como *estado 1*, y bajo la presión de 1,20 atm como *estado 2*. El cambio del estado 1 al 2 tiene lugar en una sola etapa. Suponga que en otro caso, se permite que la expansión tenga lugar a través del estado intermedio representado en la Figura 7.11, es decir, suponga que primero se reduce la presión externa sobre el gas de 2,40 a 1,80 atm (en este momento el volumen del gas será 1,36 L). Después en una segunda etapa, se reduce la presión hasta 1,20 atm, alcanzándose el estado 2.



◀ FIGURA 7.11
Expansión en dos etapas del gas de la Figura 7.8
En el estado inicial hay cuatro masas de *M*/2 cada una. En el estado intermedio se ha eliminado una, y en el estado final se quita otra masa *M*/2. Los estados inicial y final en esta figura son los mismos que en la Figura 7.8. Esta expansión en dos etapas ayuda a establecer que el trabajo de expansión depende de la trayectoria.



▶ FIGURA 7.12
Otro método de permitir la expansión de un gas
En este proceso de expansión, las masas de las Figuras 7.8 y 7.11 se han reemplazado por un recipiente con arena, que tiene una masa $2M$ equivalente al peso del estado inicial. En el estado final, la masa inicial de arena se ha reducido a M.

En el Ejemplo 7.5 se calculó el trabajo realizado por el gas en la expansión en una sola etapa resultando $w = -1{,}24 \times 10^2$ J. El trabajo realizado en el proceso en dos etapas es la suma de dos términos: los trabajos de presión-volumen para cada etapa de la expansión.

$$
\begin{aligned}
w &= -1{,}80 \text{ atm} \times (1{,}36 \text{ L} - 1{,}02 \text{ L}) - 1{,}20 \text{ atm} \times (2{,}04 \text{ L} - 1{,}36 \text{ L}) \\
&= -0{,}61 \text{ L atm} - 0{,}82 \text{ L atm} \\
&= -1{,}43 \text{ L atm} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ L atm}} = -1{,}44 \times 10^2 \text{ J}
\end{aligned}
$$

RECUERDE

que si w es diferente en los procesos de expansión, q debe ser también diferente de modo que $q + w = \Delta U$ sea el mismo para las expansiones en una y dos etapas. Así ΔU es una magnitud con un valor determinado, como requiere el primer principio de la termodinámica.

El valor de ΔU es el mismo para los procesos de expansión en una y dos etapas porque la energía interna es una función de estado. Sin embargo, se observa que se realiza un trabajo un poco mayor en la expansión en dos etapas. El trabajo no es una función de estado, depende de la trayectoria. En la siguiente sección se insiste en que el calor también depende de la trayectoria.

Considere ahora otra forma de realizar la expansión desde el estado 1 al estado 2 (*véase* la Figura 7.12). Las masas de las Figuras 7.8 y 7.11 han sido sustituidas por una cantidad equivalente de arena de manera que el gas se encuentre en el estado 1. Imagine que la arena se va retirando poco a poco, digamos grano a grano. Cuando se haya retirado exactamente la mitad de la arena, el gas habrá alcanzado el estado 2. Este proceso de expansión lenta es casi una forma reversible. Un **proceso reversible** es el que puede cambiar su dirección con un cambio infinitesimal en alguna de las variables del sistema. Por ejemplo, si en lugar de quitar se añade un grano de arena se invertiría la expansión que estamos describiendo. Sin embargo el proceso no sería perfectamente reversible porque el grano de arena no tiene masa infinitesimal. En este proceso aproximadamente reversible tendremos que hacer un gran número de expansiones intermedias. Este proceso realiza más trabajo que cuando el gas se expande directamente del estado 1 al estado 2.

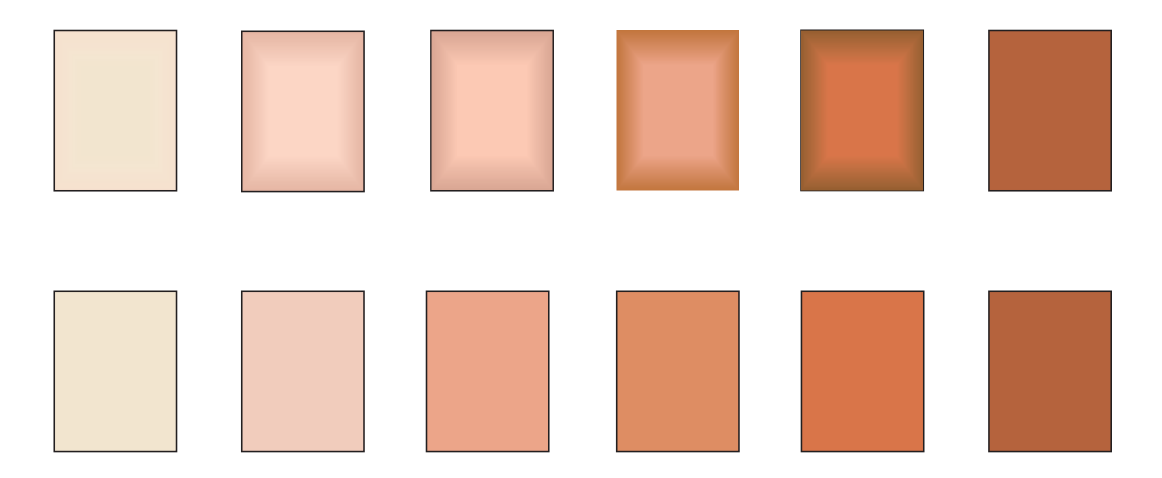
La diferencia importante entre la expansión en un número finito de etapas y la expansión reversible es que el gas en el proceso reversible está siempre en equilibrio con los alrededores, mientras que en un proceso por etapas, eso no ocurre. Los procesos por etapas se dice que son **irreversibles** porque el sistema no está en equilibrio con los alrededores, y el proceso no puede invertirse con un cambio infinitesimal de una de las variables del sistema.

Comparando el trabajo realizado en las dos expansiones diferentes de las Figuras 7.8 y 7.11, se prueba que el trabajo no es función de estado. Además, el trabajo realizado es mayor en la expansión en dos etapas (Figura 7.11) que en la expansión en una etapa (Figura 7.8). Dejaremos a los estudiantes interesados que demuestren, a través del Problema de Seminario 125, que el máximo trabajo posible se realiza en una expansión reversible (Figura 7.12).

7.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una muestra puede calentarse muy lentamente o rápidamente. En la figura a continuación, el sombreado indica que cuanto más oscuro, más alta es la temperatura. ¿Cuál de los dos conjuntos de diagramas corresponde a un calentamiento reversible y cuál a uno espontáneo o irreversible?

◀ Aunque no son perfectamente reversibles, existen procesos que se aproximan mucho. La fusión y congelación de una sustancia a su temperatura de transición, es prácticamente reversible; dando un poco de calor, la sustancia se funde y quitándole un poco de calor, la sustancia se congela.



7.6 Calores de reacción: ΔU y ΔH

Considere los reactivos de una reacción química como el estado inicial del sistema y los productos como el estado final.

$$\underset{\substack{\text{(estado inicial)}\\ U_i}}{\text{reactivos}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{(estado final)}\\ U_f}}{\text{productos}}$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Según el primer principio de la termodinámica se puede decir que $\Delta U = q + w$. Previamente hemos representado el calor de reacción como q_r así que se puede escribir

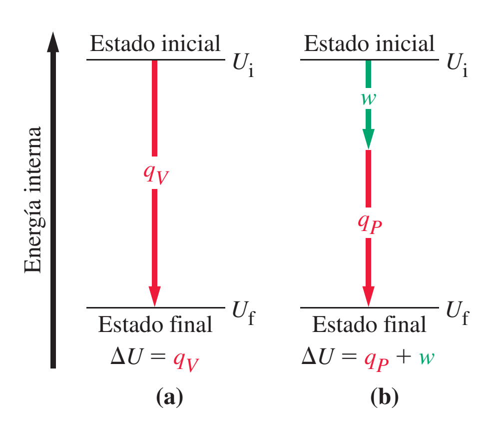
$$\Delta U = q_r + w$$

Considere otra vez una reacción de combustión llevada a cabo en una bomba calorimétrica (*véase* la Figura 7.5). Como los reactivos iniciales y los productos están dentro del recipiente de acero, se puede decir que la reacción tiene lugar a *volumen constante*. Como el volumen permanece constante, $\Delta V = 0$ y no se realiza trabajo, es decir, $w = -P\Delta V = 0$. Si representamos el calor de reacción para una reacción a volumen constante como q_v resulta que $\Delta U = q_v$.

$$\Delta U = q_r + w = q_r + 0 = q_r = q_V \quad \textbf{(7.13)}$$

El calor de reacción que medimos en una bomba calorimétrica es igual a ΔU.

Pero generalmente, las reacciones químicas no se llevan a cabo en bombas calorimétricas. El metabolismo de la sacarosa tiene lugar en las condiciones existentes en el cuerpo humano. La combustión de metano (gas natural) se realiza por ejemplo en un calentador de agua abierto a la atmósfera. Surge la pregunta: ¿qué relación hay entre el calor



▶ FIGURA 7.13
Dos trayectorias distintas con la misma variación de la energía interna del sistema
En la trayectoria **(a)** el volumen del sistema permanece constante y no hay transformación de energía interna en trabajo, piense en la combustión de gasolina en una bomba calorimétrica. En la trayectoria **(b)** el sistema realiza trabajo, parte de la energía interna se utiliza para realizar este trabajo, piense en la combustión de gasolina en el motor de un automóvil produciéndose calor y trabajo.

de reacción medido en una bomba calorimétrica y el calor de reacción cuando la reacción se lleva a cabo de otra manera? La manera usual es en vasos, matraces y otros recipientes abiertos a la atmósfera y bajo la *presión constante* de ésta. ¡Vivimos en un mundo a presión constante! La reacción de neutralización del Ejemplo 7.4 es un caso típico de este método más habitual de llevar a cabo las reacciones químicas.

En muchas reacciones a presión constante, se lleva a cabo un pequeño trabajo de presión-volumen al expandirse o contraerse el sistema (recuerde la Figura 7.7). En estos casos, el calor de reacción medido, q_P, es un poco distinto de q_V. Sabemos que la variación de energía interna (ΔU) para una reacción que transcurre entre un estado inicial y un estado final tiene un valor determinado. Además hemos visto que para una reacción a volumen constante $\Delta U = q_V$. A partir de la Figura 7.13 y del primer principio de la termodinámica, puede verse que para la misma reacción a presión constante $\Delta U = q_P + w$; lo que significa que $\Delta U = q_V = q_P + w$. Por tanto, a no ser que $w = 0$; q_V y q_P deben ser distintos. El hecho de que q_V y q_P de una reacción sean distintos aunque ΔU tenga el mismo valor pone de manifiesto que U es una función de estado mientras que q y w no lo son.

Se puede utilizar la relación entre q_V y q_P para definir otra función de estado que representa el flujo de calor en un proceso a presión constante. Para ello se puede empezar escribiendo

$$q_V = q_P + w$$

A continuación teniendo en cuenta que $\Delta U = q_V$ y que $w = -P\Delta V$ y reordenando términos se obtiene

$$\Delta U = q_P - P\Delta V$$
$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

Como las magnitudes U, P y V son funciones de estado, debe ser posible obtener la expresión $\Delta U + P\Delta V$ a partir de otra función de estado. Esta función de estado se denomina **entalpía**, ***H***, y es la suma de la energía interna y el producto de la presión y el volumen del sistema: $H = U + PV$. La **variación de entalpía**, ΔH, para un proceso entre un estado inicial y otro final es

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i)$$
$$\Delta H = (U_f - U_i) + (P_f V_f - P_i V_i)$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

Si el proceso tiene lugar a temperatura y presión constantes ($P_f = P_i$), y si el trabajo es solo del tipo de presión-volumen, la variación de entalpía viene dada por

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

y el calor intercambiado en el proceso, en estas condiciones, es:

$$\Delta H = q_P \quad \textbf{(7.14)}$$

7.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un sistema sufre los siguientes cambios: se le aportan 40 kJ en forma de calor, el sistema realiza un trabajo de 15 kJ; después el sistema vuelve a su estado inicial por enfriamiento y compresión. ¿Cuál es el valor de ΔH?

Variaciones de entalpía (ΔH) y de energía interna (ΔU) en una reacción química

Como ya se ha señalado el calor de reacción a presión constante, ΔH, y el calor de reacción a volumen constante, ΔU, están relacionados por la ecuación

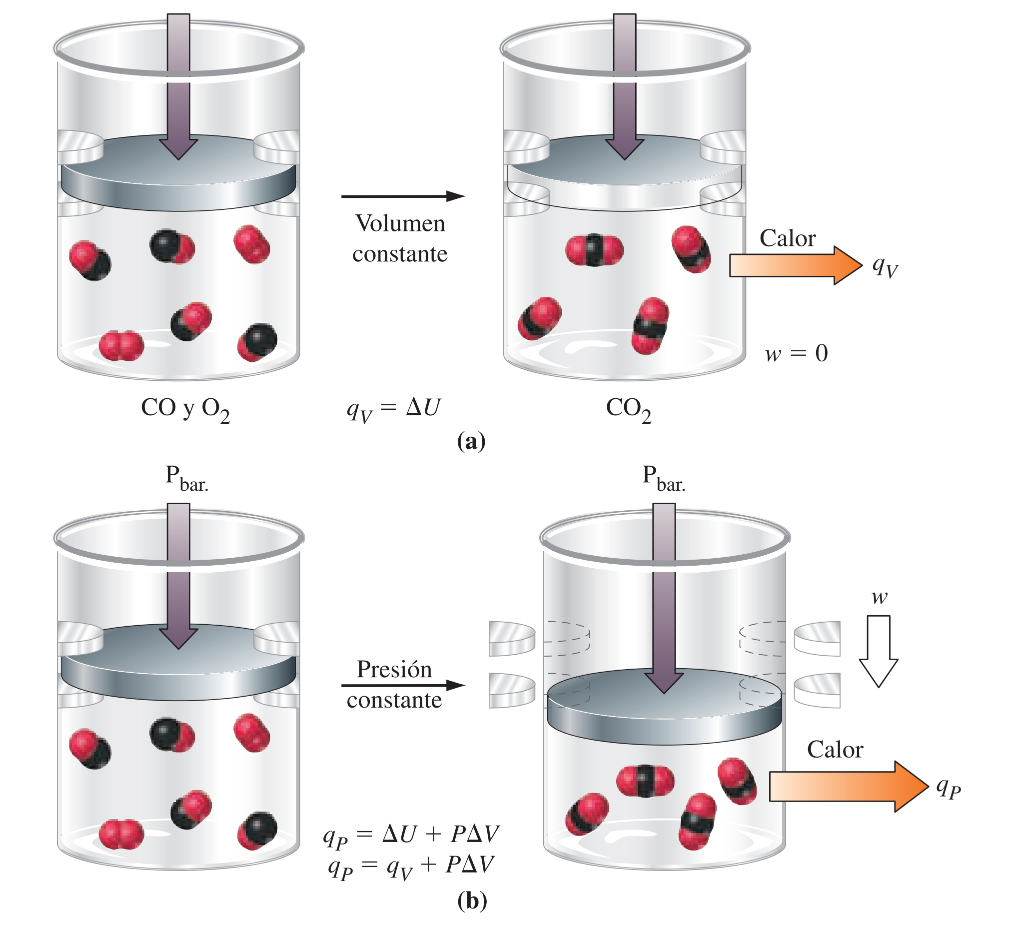
$$\Delta H = \Delta U - P\Delta V \tag{7.15}$$

El último término de esta expresión es la energía asociada con el cambio del volumen del sistema bajo una presión externa constante. Para establecer la importancia del trabajo de presión-volumen considere la siguiente reacción, que también está ilustrada en la Figura 7.14.

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

Si se mide el calor de reacción en condiciones de presión constante a una temperatura constante de 298 K, se obtiene −566,0 kJ, que indica que una energía de 566,0 kJ ha salido del sistema en forma de calor: $\Delta H = -566{,}0$ kJ. Para evaluar el trabajo de presión-volumen se comienza escribiendo

$$P\Delta V = P(V_t - V_i)$$



◀ FIGURA 7.14
Comparación de los calores de reacción a volumen constante y a presión constante para la reacción: 2 CO(g) + O_2(g) ⟶ 2 CO_2(g)
(a) A volumen constante no se realiza trabajo porque el pistón no se puede mover. $q_V = \Delta U = -563{,}5$ kJ. **(b)** Cuando la reacción se produce a presión constante, se libera el pistón y los alrededores realizan un trabajo sobre el sistema al disminuir el volumen ocupado por éste. Se desprende más calor que en una reacción a volumen constante; $q_P = \Delta U = -566{,}0$ kJ

Ahora utilizando la ecuación del gas ideal se puede escribir una ecuación alternativa.

$$P\Delta V = RT(n_f - n_i)$$

En esta expresión, nf es el número de moles de gas de los productos (2 mol de CO_2) y n_i es el número de moles de gas de los reactivos (2 mol de CO + 1 mol de O_2). Por tanto,

$$P\Delta V = 0{,}0083145 \text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times [2 - (2 + 1)] \text{ mol} = -2{,}5 \text{ kJ}$$

La variación de energía interna es

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\ &= -566{,}0 \text{ kJ} - (-2{,}5 \text{ kJ}) \\ &= -563{,}5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Este cálculo muestra que el término $P\Delta V$ es bastante pequeño comparado con ΔH y que ΔH y ΔU son casi iguales. Otra característica de este ejemplo es que se produce una disminución del volumen del sistema como consecuencia del trabajo realizado por los alrededores sobre él mismo.

Consideremos a continuación la combustión de la sacarosa. A una temperatura dada, el calor de combustión de la sacarosa a volumen constante (q_v) y el calor a presión constante (q_P) coinciden. Entre la mezcla de reacción y sus alrededores solo se transfiere calor, no se realiza trabajo de presión-volumen. Esto se debe a que el volumen de un sistema está determinado casi por completo por el volumen del gas, y 12 mol de CO_2(g) ocupan el mismo volumen que 12 mol de O_2(g). No hay variación de volumen en la combustión de sacarosa: $q_v = q_P$. Así que podemos representar el resultado del Ejemplo 7.3 como

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l) \quad \Delta H = -5{,}65 \times 10^3 \text{ kJ} \qquad \textbf{(7.16)}$$

Es decir, 1 mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$ reacciona con 12 mol de O_2(g) obteniéndose 12 mol de CO_2(g), 11 mol de H_2O(l) y desprendiéndose un calor de $5{,}65 \times 10^3$ kJ. En rigor, las unidades de ΔH deberían ser kilojulios por mol, significando por mol de reacción. Un «mol de reacción» se refiere a las cantidades de productos y reactivos que aparecen en la ecuación química, tal y como está escrita. Así, la reacción (7.16) presenta 1 molécula de $C_{12}H_{22}O_{11}$, 12 moléculas de O_2(g), 12 moléculas de CO_2(g), 11 moléculas de H_2O(l) y $-5{,}65 \times 10^3$ kJ de variación de entalpía *por mol de reacción*. La unidad mol^{-1} en las unidades de ΔH se olvida frecuentemente, pero hay ocasiones en que es necesaria para que las unidades se cancelen adecuadamente. Volveremos a este punto en los Capítulos 19 y 20.

Resumiendo, para la mayoría de reacciones, el calor de reacción que se mide es ΔH. En algunas reacciones, especialmente las reacciones de combustión, se mide ΔU (es decir, q_V). En la reacción (7.16), $\Delta H = \Delta U$, pero esto no siempre es cierto. Cuando no lo es, podemos obtener un valor de ΔH a partir de ΔU por el método ilustrado al estudiar la expresión (7.15), pero, incluso en estos casos, ΔH y ΔU son casi iguales. En este texto se considerará que los calores de reacción son valores de ΔH, a no ser que se indique lo contrario.

El Ejemplo 7.7 muestra cómo las variaciones de entalpía pueden proporcionar factores de conversión para resolver problemas.

Puede que se esté preguntando por qué introducir el término ΔH, en lugar de trabajar con ΔU, q y w. Es una cuestión de conveniencia. Piense en una situación análoga de la vida diaria: la compra de gasolina en una estación de servicio. El precio de la gasolina que se anuncia es realmente la suma de un precio básico y varios impuestos, que dependiendo del país pueden ser federales, estatales o incluso locales. Conocer la parte que corresponde a cada tipo de impuesto es importante para los contables que deben calcular cuánto debe pagarse a cada administración. Sin embargo, es más fácil para el consumidor que se le dé el precio total por litro. Después de todo, este precio es el que determina cuánto debe pagar. El interés primordial en termoquímica son los calores de reacción y no el trabajo de presión-volumen. Como la mayoría de las reacciones tienen lugar a pre-

EJEMPLO 7.7 Cálculos estequiométricos en que intervienen cantidades de calor

¿Qué cantidad de calor está asociada a la combustión completa de 1,00 kg de sacarosa, $C_{22}H_{22}O_{11}$?

Planteamiento

La Ecuación (7.16) representa la combustión de 1 mol de sacarosa. El calor generado en esa reacción es $\Delta H = -5{,}65 \times 10^3$ kJ/mol. El primer paso es determinar la cantidad, en mol, en 1,00 kg de sacarosa y luego usar este valor con la variación de entalpía de la reacción.

Resolución

Primero exprese la cantidad de sacarosa en moles.

$$? \text{ mol} = 1{,}00 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1000 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{1 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}3 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} = 2{,}92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

Ahora escriba un factor de conversión (mostrado en azul) basado en la información de la Ecuación (7.16), es decir, en que la combustión de 1 mol de $C_{22}H_{22}O_{11}$ tiene asociado un calor de $-5{,}65 \times 10^3$ kJ/mol.

$$? \text{ kJ} = 2{,}92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{-5{,}65 \times 10^3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}} = -1{,}65 \times 10^4 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que en la combustión se libera calor.

Conclusión

Como se discutió en la Sección 7.3, el calor producido en la reacción de combustión no se transfiere inmediatamente a los alrededores. Utilice los datos de la Tabla 7.1 para demostrar que el calor liberado en esta reacción es *más* que el necesario para elevar la temperatura de los productos hasta 100 °C.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué masa de sacarosa debe quemarse para tener un calor $1{,}00 \times 10^3$ kJ?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se neutraliza una muestra de 25,0 mL de HCl(aq) 0,1045 M con NaOH(aq). Utilice el resultado del Ejemplo 7.4 para determinar el calor desprendido en esta neutralización.

sión atmosférica, es conveniente tener una función de estado, entalpía, *H*, cuya variación es exactamente igual a algo que podemos medir, q_P.

Variación de entalpía ΔH correspondiente a un cambio de estado

Cuando un líquido está en contacto con la atmósfera, las moléculas de la superficie con mayor energía pueden vencer las fuerzas de atracción hacia sus vecinas y pasar al estado de gas o vapor. Se dice que el líquido se *vaporiza*. Si la temperatura del líquido se mantiene constante, el líquido tiene que absorber calor de los alrededores para compensar la energía de las moléculas que se evaporan. El calor necesario para vaporizar una cantidad determinada de un líquido se denomina entalpía (o calor) de vaporización. Generalmente se toma como cantidad constante un mol del líquido y esta magnitud se denomina *entalpía molar de vaporización*. Por ejemplo,

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = 44{,}0 \text{ kJ a } 298 \text{ K}$$

En la página 244 se describe de forma similar la fusión de un sólido. La energía necesaria en este caso se denomina entalpía (o calor) de fusión. Para la fusión de un mol de hielo se puede escribir

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ a } 273{,}15 \text{ K}$$

Los datos que acompañan a estas ecuaciones se pueden utilizar conjuntamente con otros para contestar a las preguntas que se formulan en el Ejemplo 7.8 y los Ejemplos prácticos que le siguen.

EJEMPLO 7.8 Variaciones de entalpía que acompañan a los cambios de estado

Calcule ΔH para el proceso en el que 50,0 g de agua pasan del estado líquido a 10,0 °C a vapor a 25,0 °C?

Planteamiento

La clave de este cálculo es considerar que el proceso tiene lugar en dos etapas: elevación de la temperatura del agua líquida de 10,0 a 25,0 °C y vaporización completa del líquido a 25,0 °C. La variación de entalpía total es la suma de las variaciones de estas dos etapas. Para un proceso a presión constante, $\Delta H = q_P$, por tanto es necesario calcular el calor absorbido en cada etapa.

Resolución

CALENTAMIENTO DEL AGUA DESDE 10,0 HASTA 25,0 °C

El calor necesario se determina de forma análoga a la del Ejemplo 7.1, es decir, utilizando la Ecuación (7.5).

$$? \text{ kJ} = 50{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{4{,}18 \text{ J}}{\text{g } H_2O \text{ °C}} \times (25{,}0 - 10{,}0) \text{ °C} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 3{,}14 \text{ kJ}$$

VAPORIZACIÓN DEL AGUA A 25,0 °C

Para esta parte del cálculo es necesario expresar la cantidad de agua en moles, de modo que se pueda utilizar la entalpía molar de vaporización a 25,0 °C: 44,0 kJ/mol.

$$? \text{ kJ} = 50{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times \frac{44{,}0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2O} = 122 \text{ kJ}$$

VARIACIÓN TOTAL DE ENTALPÍA

$$\Delta H = 3{,}14 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} = 125 \text{ kJ}$$

Conclusión

Observe que la variación de entalpía es positiva, lo cual significa que el sistema (el agua) gana energía. La inversa también debe ser cierta, para la condensación del agua a 25,0 °C y enfriamiento hasta 10,0 °C.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule la variación de entalpía cuando se calienta un cubo de hielo de 2,00 cm de arista desde −10,0 °C hasta una temperatura final de 23,2 °C. Utilice como valor de la densidad del hielo: 0,917 g/cm^3; del calor específico: 2,01 $J\ g^{-1}\ °C^{-1}$, y de la entalpía de fusión: 6,01 kJ/mol.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la máxima cantidad de hielo a −15,0 °C que puede transformarse completamente en vapor de agua a 25,0 °C si el calor disponible para este proceso es $5{,}0 \times 10^3$ kJ?

Estados estándar y variaciones de entalpía estándar

La variación de entalpía de una reacción tiene un valor único *solo* si especifican con precisión el estado inicial (reactivos) y el estado final (productos). Si se define un determinado estado para los reactivos y productos como *estándar*, se puede decir que la variación de entalpía estándar es la variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en sus estados estándar; esta magnitud se denomina **entalpía de reacción estándar** y se indica poniendo de superíndice el símbolo de grado, $\Delta H°$.

El **estado estándar** de una sustancia sólida o líquida es el elemento o compuesto puro a la presión de *1 bar* (10^5 Pa)* y a la temperatura de interés. Para un gas el estado estándar es el gas (hipotético) puro con comportamiento de gas ideal a 1 bar de presión y a la temperatura de interés. Aunque la temperatura no forma parte de la definición del estado estándar, es necesario especificarla cuando se tabulan valores de $\Delta H°$, porque $\Delta H°$ depende de la temperatura. Los valores dados en esta obra son todos a 298,15 K (25 °C), salvo que se especifique otra temperatura.

* La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomendó hace aproximadamente 25 años que el estado estándar de presión se cambiase de 1 atm a 1 bar, pero algunas tablas de datos todavía utilizan el estándar de 1 atm. Afortunadamente los efectos de este cambio en el estado estándar de presión son muy pequeños, casi siempre suficientemente pequeños para ser despreciados.

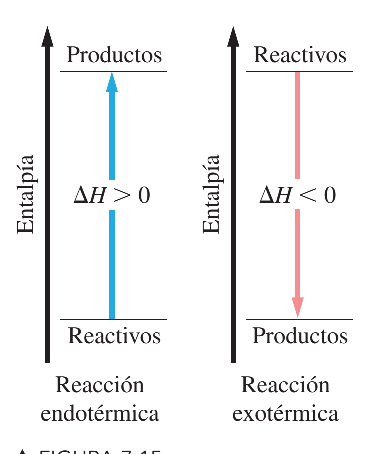
En el resto de este capítulo se utilizarán variaciones de entalpía estándar. En el Capítulo 19 se estudiarán los detalles de las condiciones no estándar.

Diagramas entálpicos

El signo negativo de ΔH en la Ecuación (7.16) significa que la entalpía de los productos es más baja que la de los reactivos. Esta *disminución* de entalpía aparece como calor cedido a los alrededores. La combustión de la sacarosa es una reacción exotérmica. En la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H^\circ = 180{,}50\ \text{kJ/mol} \qquad \textbf{(7.17)}$$

los productos tienen una entalpía *más alta* que la de los reactivos, ΔH es positivo. Para que se produzca este incremento de entalpía, se absorbe calor de los alrededores. La reacción es endotérmica. Un **diagrama entálpico** es una representación esquemática de las variaciones de entalpía de un proceso. La Figura 7.15 muestra cómo podemos representar las reacciones exotérmicas y endotérmicas en uno de estos diagramas.

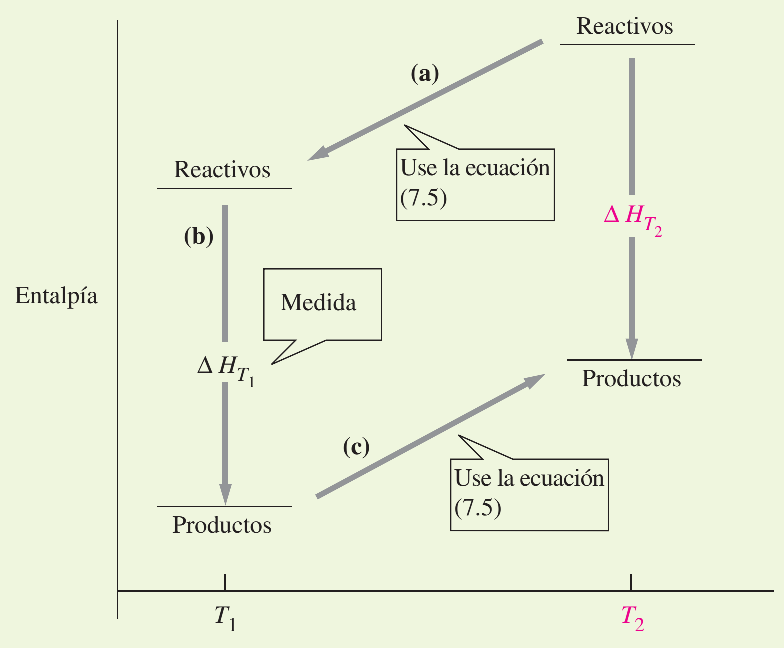


▲ FIGURA 7.15
Diagramas entálpicos
Las líneas horizontales representan valores absolutos de entalpías. Cuanto más alta está la línea horizontal, mayor es el valor de *H* que representa. Las líneas verticales o flechas representan variaciones de entalpía (ΔH). Las flechas que apuntan hacia arriba indican aumentos de entalpía en reacciones endotérmicas. Las flechas que apuntan hacia abajo indican disminuciones de entalpía en reacciones exotérmicas.

7.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué ΔH depende de la temperatura?

La diferencia en el valor de ΔH para una reacción a dos temperaturas distintas depende de cuánto calor sea necesario para llevar los productos y los reactivos desde una temperatura hasta la otra, a presión constante. Esta cantidad de calor puede calcularse con la Ecuación (7.5): q_P = capacidad calorífica × cambio de temperatura = $C_P \times \Delta T$. Se escribe una ecuación como esta para cada uno de los reactivos y productos y se combinan las expresiones obtenidas con el valor de ΔH medido a una temperatura para obtener el valor de ΔH a la otra temperatura. Este método se muestra en la Figura 7.16 y se aplica en el Ejercicio 117.



▲ FIGURA 7.16
ΔH en función de la temperatura
En el proceso en tres etapas representado aquí: **(a)** los reactivos se enfrían de la temperatura T_2 a T_1. **(b)** la reacción se realiza a T_1 y **(c)** los productos se calientan de la temperatura T_1 a T_2. Combinando las cantidades de calor asociadas a cada etapa, se obtiene el mismo resultado que si la reacción se hubiese realizado a la temperatura T_2, es decir, ΔH_{T_2}.

7.7 Determinación indirecta de ΔH: ley de Hess

Uno de los motivos por los que el concepto de entalpía es tan útil es porque podemos calcular muchos calores de reacción a partir de un número pequeño de medidas experimentales. Esto es posible gracias a las siguientes características de las variaciones de entalpía (ΔH).

- **ΔH es una propiedad extensiva.** Considere la variación de entalpía de la formación de NO(g) a partir de sus elementos a 25 °C.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H° = 180{,}50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para expresar la variación de entalpía referida a *un mol* de NO(g), se dividen todos los coeficientes y *el valor de* ΔH por *dos*.

▶ Aunque hasta ahora se han evitado los coeficientes fraccionarios, en este cálculo son necesarios. Hace falta que el coeficiente de NO(g) sea 1.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H° = \frac{1}{2} \times 180{,}50 = 90{,}25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variación de entalpía es directamente proporcional a las cantidades de sustancias de un sistema.

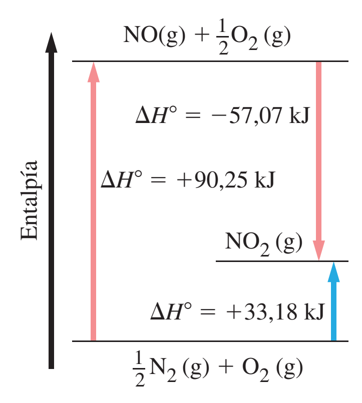
- **ΔH cambia su signo cuando se invierte un proceso.** Como se vio en la Sección 7.5, si invertimos un proceso, la variación de cualquier función de estado cambia su signo. Así, ΔH de la *descomposición* de un mol de NO(g) es $-\Delta H$ de la *formación* de un mol de NO(g).

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H° = -90{,}25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **Ley de Hess de la suma de calores constante.** Para describir la variación de entalpía estándar de la formación de $NO_2(g)$ a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$,

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

se puede considerar la reacción como si tuviese lugar en dos etapas: primero la formación de NO(g) a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$, y después la formación de $NO_2(g)$ a partir de NO(g) y $O_2(g)$. Cuando sumamos las ecuaciones de estas dos etapas, como indican las flechas rojas en la Figura 7.17, obtenemos la variación neta representada por la flecha azul.



▲ FIGURA 7.17
Diagrama entálpico para ilustrar la ley de Hess
Tanto si la reacción tiene lugar en una sola etapa (flecha azul), como si tiene lugar en dos etapas (flechas rojas), la variación de entalpía es $\Delta H° = 33{,}18$ kJ, para la reacción neta:

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g).$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow \cancel{NO(g)} + \frac{1}{2}\cancel{O_2(g)} \qquad \Delta H° = +90{,}25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\cancel{NO(g)} + \frac{1}{2}\cancel{O_2(g)} \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H° = -57{,}07 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H° = +33{,}18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Observe que al sumar las dos ecuaciones se ha cancelado el NO(g), especie que habría aparecido a ambos lados de la ecuación neta. También se cancela el término $^1/_2O_2(g)$ que aparece en el diagrama entálpico utilizado. La **ley de Hess** establece el principio que hemos utilizado.

> Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso solo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso neto es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales.

RECUERDE
que $\Delta H°$ es una magnitud extensiva. En una ecuación química los coeficientes estequiométricos indican las cantidades implicadas y es suficiente utilizar para $\Delta H°$ la unidad kJ. Cuando $\Delta H°$ no va acompañada por una ecuación, debe indicarse de algún modo la cantidad implicada como, por ejemplo, por mol de $C_3H_8(g)$ en la expresión $\Delta_cH = -2219{,}9$ kJ/mol $C_3H_8(g)$

La ley de Hess es simplemente una consecuencia de las propiedades de la función de estado entalpía. Independientemente del camino recorrido para ir desde el estado inicial hasta el estado final, ΔH (o $\Delta H°$ si el proceso tiene lugar en condiciones estándar) tiene el mismo valor.

Suponga que se desea conocer la variación de entalpía estándar de la reacción

$$3\,C(\text{grafito}) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = ? \qquad \textbf{(7.18)}$$

¿Qué debemos hacer? Si intentamos que reaccionen el grafito y el hidrógeno, reaccionarán un poco pero la reacción no es completa. Además, no se formará solamente propano (C_3H_8). Se formarán también otros hidrocarburos. El hecho es que no podemos medir directamente $\Delta H°$ de la reacción (7.18). Debemos recurrir a un *cálculo indirecto* a partir de valores de $\Delta H°$ que puedan establecerse experimentalmente. Para esto la ley de Hess es de gran utilidad. Nos permite calcular valores de ΔH que no pueden medirse directamente. En el Ejemplo 7.9, utilizamos

EJEMPLO 7.9 Aplicación de la ley de Hess

Utilice los calores de combustión que se acaban de dar para calcular $\Delta H°$ de la reacción (7.18):

$$3\,C(\text{grafito}) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = ?$$

Planteamiento

Para determinar una variación de entalpía mediante la ley de Hess, es necesario combinar las ecuaciones químicas adecuadas. Una buena manera de empezar es escribiendo las ecuaciones químicas de las reacciones de combustión facilitadas, referidas a *un mol* del reactivo indicado. Recuerde que en la página 114 vimos que los productos de la combustión de los compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

Resolución

Comenzamos escribiendo las siguientes ecuaciones:

(a) $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2219{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$

(b) $C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$

Como nuestro objetivo en la reacción (7.18) es *obtener* $C_3H_8(g)$, el siguiente paso es encontrar una reacción en la que se forme $C_3H_8(g)$, es decir, la *inversa* de la reacción **(a)**.

$-$**(a)**: $3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H° = -(-2219{,}9)\ \text{kJ} = +2219{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$

Ahora pensemos en los reactivos, C(grafito) y $H_2(g)$. Para tener las cantidades adecuadas de cada uno de ellos, debemos multiplicar la ecuación **(b)** por 3 y la ecuación **(c)** por 4.

3 × **(b)**: $3\,C(\text{grafito}) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = 3(-393{,}5\ \text{kJ}) = -1181\ \text{kJ mol}^{-1}$

4 × **(c)**: $4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = 4(-285{,}8\ \text{kJ}) = -1143\ \text{kJ mol}^{-1}$

Aquí está el cambio neto que hemos descrito: se consumen 3 mol de C(grafito) y 4 mol de $H_2(g)$ y se forma 1 mol de $C_3H_8(g)$. Esto es exactamente lo que se necesita en la Ecuación (7.18). Ahora podemos combinar las tres ecuaciones modificadas.

$-$**(a)**: $\cancel{3\,CO_2(g)} + \cancel{4\,H_2O(l)} \longrightarrow C_3H_8(g) + \cancel{5\,O_2(g)} \qquad \Delta H° = +2219{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$

3 × **(b)**: $3\,C(\text{grafito}) + \cancel{3\,O_2(g)} \longrightarrow \cancel{3\,CO_2(g)} \qquad \Delta H° = -1181\ \text{kJ mol}^{-1}$

4 × **(c)**: $4\,H_2(g) + \cancel{2\,O_2(g)} \longrightarrow \cancel{4\,H_2O(l)} \qquad \Delta H° = -1143\ \text{kJ mol}^{-1}$

$3\,C(\text{grafito}) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = -104\ \text{kJ mol}^{-1}$

Conclusión

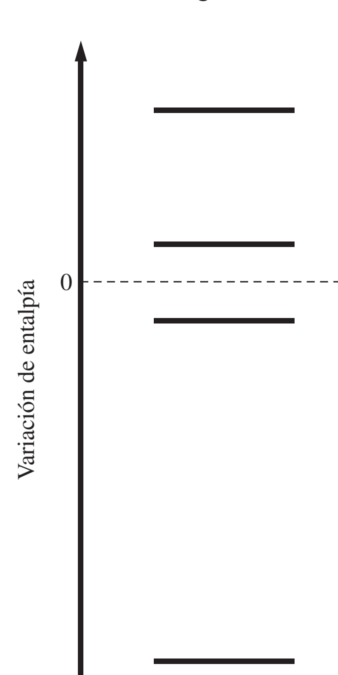
La ley de Hess es una poderosa técnica para determinar entalpías de reacción usando una serie de reacciones independientes, junto con sus entalpías de reacción. En este ejemplo, se ha determinado la entalpía de reacción de una reacción química a partir de las entalpías de combustión de tres reacciones independientes.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El calor de combustión estándar del propeno, $C_3H_6(g)$, es -2058 kJ/mol. Con este valor y los datos del ejemplo anterior determine $\Delta H°$ de la hidrogenación de propeno a propano.

$$CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_2CH_3(g) \qquad \Delta H° = ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: A partir de los datos del Ejemplo práctico A y de la siguiente ecuación, determine la entalpía estándar de combustión de un mol de 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3(l)$.

$$CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3(l) \qquad \Delta H° = -52{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$$



los siguientes calores de combustión estándar, $\Delta_c H°$, para calcular $\Delta H°$ de la reacción (7.18).

$$\Delta_c H° \quad C_3H_8(g) = -2219{,}9 \text{ kJ/mol}$$
$$C(\text{grafito}) = -393{,}5 \text{ kJ/mol}$$
$$H_2(g) = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

7.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Los calores de reacción entre el carbono (grafito) y la cantidad estequiométrica de gas hidrógeno que corresponda, para formar $C_2H_2(g)$, $C_2H_4(g)$, y $C_2H_6(g)$ son 226,7; 52,3 y −84,7 kJ/mol, respectivamente. Represente estos valores en el diagrama entálpico que se muestra en el margen. Indique sobre el diagrama, la variación de entalpía estándar de la reacción:

$$C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g).$$

7.8 Entalpías de formación estándar

En los diagramas de entalpía mostrados no se han indicado valores numéricos en el eje de entalpías. Esto se debe a que no podemos determinar valores *absolutos* de la entalpía, *H*. Como la entalpía *es* una función de estado, las *variaciones* de entalpía, ΔH, deben tener valores únicos y se puede trabajar con estas variaciones. Sin embargo, como sucede con otras muchas propiedades es útil tener un valor de partida, un valor cero de la escala.

Considere una analogía cartográfica. ¿Cómo se expresa la altura de una montaña? ¿Nos referimos a la distancia vertical entre la cima de la montaña y el centro de la Tierra? ¿ o entre la cima de la montaña y la fosa submarina más profunda? No, puesto que, por convenio, está establecido que la altura es la distancia vertical entre la cima de la montaña y el nivel medio del mar. Asignamos *arbitrariamente* el valor de elevación cero al nivel medio del mar y todos los otros puntos de la Tierra tienen una elevación relativa con respecto a esta altura cero. La elevación del monte Everest es +8848 m; la de Badwater en el Valle de la Muerte (California) es −86 m. Con las entalpías se hace algo parecido. En efecto, se asigna el cero a las entalpías de ciertas formas de los elementos y se determinan las entalpías de otras sustancias referidas a este cero.

RECUERDE

que se utiliza la expresión «entalpía de formación estándar», aunque lo que se describe es realmente la *variación* de entalpía estándar.

La **entalpía de formación estándar, $\Delta_f H°$,** de una sustancia es la *variación* de entalpía correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de *referencia*. Las formas de referencia de los elementos son, con unas pocas excepciones, las formas más estables de los elementos a 1 bar de presión y una temperatura dada. El superíndice símbolo de grado indica que la variación de entalpía es una variación estándar y el subíndice «f» indica que la reacción es la de formación de una sustancia a partir de sus elementos. Como no hay ninguna variación de entalpía cuando la forma más estable de un elemento se forma a partir de él mismo,

> la entalpía de formación estándar de un elemento puro en su forma de referencia es 0.

A continuación se dan las formas más estables de algunos elementos a 298,15 K, que es la temperatura a la que se tabulan habitualmente los datos termoquímicos.

$$Na(s) \quad H_2(g) \quad N_2(g) \quad O_2(g) \quad C(\text{grafito}) \quad Br_2(l)$$

La situación del carbono es interesante. Además de la forma grafito, el carbono existe en la naturaleza en forma de diamante. Puesto que puede determinarse una diferencia de entalpía entre ambos, no se les puede asignar a ambas formas $\Delta_f H° = 0$.

$$C(\text{grafito}) \longrightarrow C(\text{diamante}) \qquad \Delta H° = 1{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▲ Diamante y grafito.

Se elige como forma de referencia la más estable, es decir, la forma con entalpía más baja. Por tanto se asigna $\Delta_f H°(\text{grafito}) = 0$ y $\Delta_f H°(\text{diamante}) = 1{,}9$ kJ/mol. Aunque se pue-

de obtener bromo a 298 K tanto en estado líquido como gaseoso, $Br_2(l)$ es la forma más estable. Si se obtiene $Br_2(g)$ a 298 K y 1 bar de presión, el gas se condensa a $Br_2(l)$.

$$Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g) \qquad \Delta_f H° = 30{,}91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Las entalpías de formación son $\Delta_f H°[Br_2(l)] = 0$ y $\Delta_f H°[Br_2(g)] = 30{,}91$ kJ/mol.

El elemento fósforo es uno de los pocos casos en que la forma de referencia no es la más estable. Se elige el sólido fósforo blanco como forma de referencia a pesar de que al cabo del tiempo se transforma en fósforo sólido rojo.

$$P(s, \text{blanco}) \longrightarrow P(s, \text{rojo}) \qquad \Delta_f H° = -17{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Las entalpías de formación estándar son $\Delta_f H°[P(s, \text{blanco})] = 0$ y $\Delta_f H°[P(s, \text{rojo})] = -17{,}6$ kJ/mol.

Las entalpías de formación estándar de algunas sustancias se presentan en la Tabla 7.2. La Figura 7.18 muestra que las entalpías de formación estándar pueden ser tanto positivas como negativas. También sugiere que las entalpías de formación estándar están relacionadas con la estructura molecular.

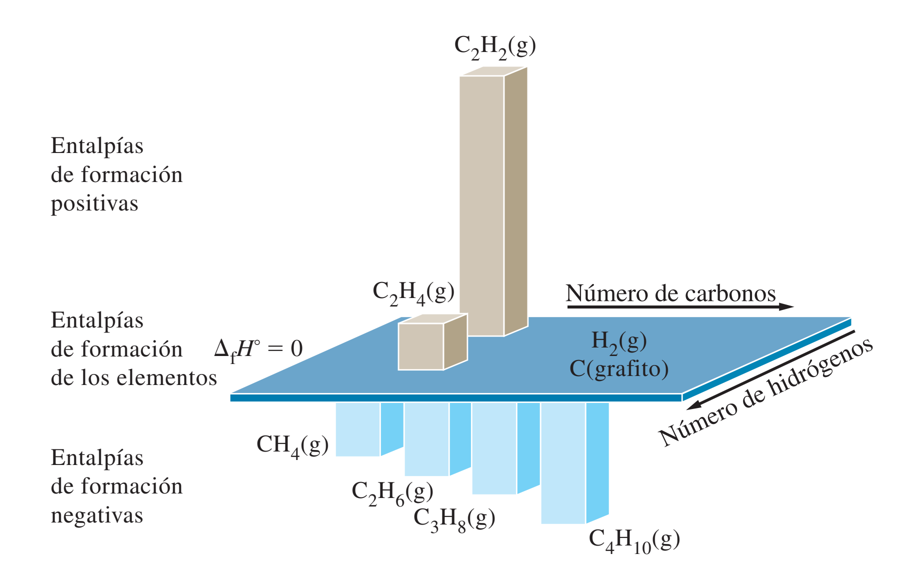
Las entalpías de formación estándar se utilizan en gran variedad de cálculos. Frecuentemente, como sucede en el Ejemplo 7.10, lo primero que tendremos que hacer es escribir la ecuación química a la que se refiere el valor de $\Delta_f H°$.

▲ Vaporización del bromo líquido.

TABLA 7.2 Entalpías de formación estándar, $\Delta_f H°$ a 298,15 K

Sustancia	kJ/mol[a]	Sustancia	kJ/mol[a]
$CO(g)$	−110,5	$HBr(g)$	−36,40
$CO_2(g)$	−393,5	$HI(g)$	26,48
$CH_4(g)$	−74,81	$H_2O(g)$	−241,8
$C_2H_2(g)$	226,7	$H_2O(l)$	−285,8
$C_2H_4(g)$	52,26	$H_2S(g)$	−20,63
$C_2H_6(g)$	−84,68	$NH_3(g)$	−46,11
$C_3H_8(g)$	−103,8	$NO(g)$	90,25
$C_4H_{10}(g)$	−125,6	$N_2O(g)$	82,05
$CH_3OH(l)$	−238,7	$NO_2(g)$	33,18
$C_2H_5OH(l)$	−277,7	$N_2O_4(g)$	9,16
$HF(g)$	−271,1	$SO_2(g)$	−296,8
$HCl(g)$	−92,31	$SO_3(g)$	−395,7

[a]Valores para reacciones en las que se forma un mol de sustancia. La mayor parte de los datos han sido redondeados para expresarlos con cuatro cifras significativas.



◀ FIGURA 7.18
Entalpías de formación estándar a 298 K
Las entalpías de formación estándar de los elementos se muestran en el plano central con $\Delta_f H° = 0$. Las sustancias con entalpías de formación positivas se representan por encima de este plano. Las sustancias con entalpías de formación negativas se representan por debajo del plano.

EJEMPLO 7.10 Relación entre la entalpía de formación estándar y su ecuación química

La entalpía de formación del formaldehído a 298,15 K es $\Delta_f H° = -108{,}6$ kJ/mol. Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor.

Planteamiento

La ecuación debe escribirse para la formación de un mol de HCHO en estado gaseoso. Las formas más estables de los elementos a 298,15 K y 1 bar son H_2 y O_2 en estado gaseoso y carbono sólido en forma de grafito (*veáse* la Figura 7.19). Observe que en esta ecuación es necesario utilizar un coeficiente fraccionario.

Resolución

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + C(\text{grafito}) \longrightarrow HCHO(g) \qquad \Delta_f H° = -108{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

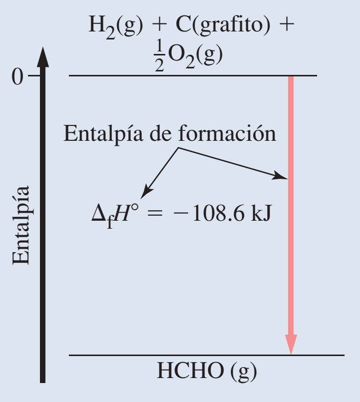
Conclusión

Cuando se resuelven este tipo de problemas, debemos recordar que los elementos deben utilizarse en su forma más estable en las condiciones dadas. En este ejemplo, las condiciones son 298,15 K y 1 bar.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La entalpía de formación estándar del aminoácido leucina, $C_6H_{13}O_2N$(s), es −637,3 kJ/mol. Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la relación entre $\Delta H°$ para la siguiente reacción y la entalpía de formación estándar de NH_3(g) que aparece en la Tabla 7.2? ¿Cuál es el valor de $\Delta H°$?

$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$



▲ FIGURA 7.19
Entalpía de formación estándar del formaldehído, HCHO(g)
La formación de HCHO(g) a partir de sus elementos en sus estados estándar es una reacción exotérmica. El calor liberado por mol de HCHO(g) formado es la entalpía (calor) de formación estándar.

7.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuál es el significado del signo de $\Delta_f H°$?

Un compuesto que tiene un valor positivo de $\Delta_f H°$, se forma a partir de sus elementos mediante una reacción endotérmica. Si se invierte la reacción, el compuesto se descompone en sus elementos según una reacción exotérmica. Decimos que el compuesto es inestable con respecto a sus elementos. Esto no significa que no pueda prepararse el compuesto, pero indica una tendencia del compuesto a participar en reacciones químicas obteniéndose productos con entalpías de formación más bajas.

A veces, cuando no se dispone de otro criterio, los químicos utilizan la variación de entalpía como indicador aproximado de la posibilidad de producirse una reacción, siendo generalmente más probable que tengan lugar sin ayuda las reacciones exotérmicas que las endotérmicas. Más adelante veremos un criterio mucho mejor.

Entalpías de reacción estándar

Hemos establecido previamente que si todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, la variación de entalpía es una variación de entalpía *estándar*, que puede representarse como $\Delta H°$ o $\Delta_r H°$. Las entalpías de formación estándar se utilizan principalmente para calcular variaciones de entalpías estándar de las reacciones químicas.

Utilicemos la ley de Hess para calcular la entalpía de reacción estándar de la descomposición del bicarbonato de sodio, una de las reacciones que ocurren cuando se utiliza este compuesto en alimentos que se hornean.

$$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = ? \qquad \textbf{(7.19)}$$

Utilizando la ley de Hess se comprueba que la suma de las siguientes cuatro ecuaciones conduce a la Ecuación (7.19).

(a) $2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + H_2(g) + 2\,C\,(grafito) + 3\,O_2(g)$
$\Delta H° = -2 \times \Delta_f H°[NaHCO_3(s)]$

(b) $2\,Na(s) + C(grafito) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$
$\Delta H° = \Delta_f H°[Na_2CO_3(s)]$

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H° = \Delta_f H°[H_2O(l)]$

(d) $C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H° = \Delta_f H°[CO_2(g)]$

$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H° = ?$

La Ecuación (a) es la *inversa* de la ecuación que representa la formación de dos moles de [$NaHCO_3$(s)] a partir de sus elementos. Esto significa que $\Delta H°$ de la reacción (a) es el valor *opuesto* del doble de $\Delta_f H°[NaHCO_3(s)]$. Las ecuaciones (b), (c) y (d) representan la formación de *un* mol de Na_2CO_3(s), CO_2(g) y H_2O(l), respectivamente. Así que podemos expresar el valor de $\Delta H°$ para la reacción de descomposición como:

$$\Delta H° = \Delta_f H°[Na_2CO_3(s)] + \Delta_f H°[H_2O(l)] + \Delta_f H°[CO_2(g)] - 2 \times \Delta_f H°[NaHCO_3(s)] \quad \textbf{(7.20)}$$

Se puede utilizar el diagrama entálpico de la Figura 7.20 para visualizar el procedimiento de la ley de Hess y para mostrar que la Ecuación (7.20) se obtiene como consecuencia de que la entalpía es una función de estado. Imagine que la descomposición del bicarbonato de sodio tiene lugar en dos etapas. Suponga que en la primera etapa se permite que 2 mol de $NaHCO_3$ contenidos en un recipiente se descompongan según la ecuación (a) en 2 mol de Na(s), 2 mol de C(grafito), 1 mol de H_2(g) y 3 mol de O_2(g). En la segunda etapa, se recombinan 2 mol de Na(s), 2 mol de C(grafito), 1 mol de H_2(g) y 3 mol de O_2(g), según las ecuaciones (b), (c) y (d) formándose los productos.

El camino mostrado en la Figura 7.20 *no* se corresponde con la reacción real. Esto no importa porque la entalpía es función de estado y el cambio de una función de estado es independiente del camino elegido. La variación de entalpía para la reacción neta es la suma de las variaciones de entalpía para las etapas individuales.

$$\Delta H° = \Delta H°_{descomposición} + \Delta H°_{recombinación}$$
$$\Delta H°_{descomposición} = -2 \times \Delta_f H°[NaHCO_3(s)]$$
$$\Delta H°_{recombinación} = \Delta_f H°[Na_2CO_3(s)] + \Delta_f H°[H_2O(l)] + \Delta_f H°[CO_2(g)]$$

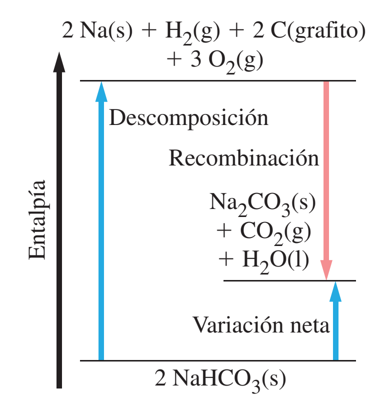
de modo que

$$\Delta H° = \Delta_f H°[Na_2CO_3(s)] + \Delta_f H°[H_2O(l)] + \Delta_f H°[CO_2(g)] - 2 \times \Delta_f H°[NaHCO_3(s)]$$

La Ecuación (7.20) es un caso particular de la siguiente relación general para la entalpía de reacción estándar.

$$\Delta H° = \sum v_p \Delta_f H°(\text{productos}) - \sum v_r \Delta_f H°(\text{reactivos}) \quad \textbf{(7.21)}$$

El símbolo Σ (letra griega sigma) significa «la suma de». Los términos que se suman son los productos de las entalpías de formación estándar ($\Delta_f H°$) y sus respectivos coeficientes estequiométricos, (v). Una de las sumas se refiere a los productos de la reacción (subíndice p) y la otra a los reactivos (subíndice r). La variación de entalpía de la reacción es la suma de los términos de los productos *menos* la suma de los términos de los reactivos. La Ecuación (7.21) evita trabajar con muchas ecuaciones químicas. La Figura 7.21 ilustra como la Ecuación (7.21) está basada en el concepto de función de estado y el Ejemplo 7.11 ilustra su aplicación.



▲ FIGURA 7.20
Cálculo de calores de reacción a partir de entalpías de formación estándar
La entalpía es una función de estado, por tanto $\Delta H°$ para la reacción neta $2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$ es la suma de las variaciones de entalpía de las dos etapas mostradas.

▶ FIGURA 7.21
Representación esquemática de la Ecuación (7.21)

EJEMPLO 7.11 Cálculo de $\Delta H°$ a partir de los valores tabulados de $\Delta_f H°$

Utilice la Ecuación (7.21) para calcular la entalpía de combustión estándar del etano $C_2H_6(g)$, componente del gas natural.

Planteamiento

Este tipo de problemas es de aplicación directa de la Ecuación (7.21). El Apéndice D contiene una tabla de datos termodinámicos con las entalpías de formación estándar de numerosos compuestos.

Resolución

La reacción es

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

La relación que necesitamos es la Ecuación (7.21). Los datos que sustituimos en ella están en la Tabla 7.2.

$$\begin{aligned}\Delta H° &= \{2 \times \Delta_f H°[CO_2(g)] + 3 \times \Delta_f H°[H_2O(l)]\} \\ &\quad - \{1 \times \Delta_f H°[C_2H_6(g)] + \frac{7}{2} \times \Delta_f H°[O_2(g)]\} \\ &= 2 \times (-393{,}5\ \text{kJ/mol}) + 3 \times (-285{,}8\ \text{kJ/mol}) \\ &\quad - 1 \times (-84{,}7\ \text{kJ/mol}) - \frac{7}{2} \times 0\ \text{kJ/mol} \\ &= -787{,}0\ \text{kJ mol}^{-1} - 857{,}4\ \text{kJ mol}^{-1} + 84{,}7\ \text{kJ mol}^{-1} = -1559{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Conclusión

En este tipo de problemas, debemos estar seguros de restar la suma de las entalpías de formación estándar de los productos, menos la suma de las entalpías de formación estándar de los reactivos. Hay que recordar, también, que la entalpía de formación estándar de un elemento en su estado estándar es cero. Por ello, se puede olvidar el término correspondiente a $\Delta_f H°[O_2(g)]$ en todos los pasos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular la entalpía de combustión estándar del etanol, $CH_3CH_2OH(l)$, a 298,15 K.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule la entalpía de combustión estándar *por mol* a 298,15 K de un combustible gaseoso que tiene fracciones molares de 0,62 y 0,38 de C_3H_8 y C_4H_{10}, respectivamente.

Un tipo de cálculo tan importante como el del Ejemplo 7.11 es la determinación de un valor desconocido de $\Delta_f H°$ a partir de un conjunto de valores conocidos de $\Delta_f H°$ y un valor también conocido de la entalpía de reacción estándar, $\Delta H°$. Como se muestra en el Ejemplo 7.12, el paso clave consiste en despejar en la expresión (7.21) el valor desconocido de $\Delta_f H°$. Además se muestra una manera de organizar los datos que puede resultar útil.

EJEMPLO 7.12 Cálculo de un valor desconocido de $\Delta_f H°$

Utilice los datos que se dan a continuación y en la Tabla 7.2 para calcular $\Delta_f H°$ del benceno, $C_6H_6(l)$.

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -6535\text{ kJ}$$

Planteamiento

Disponemos de la ecuación química y de la entalpía de reacción estándar. Se pide determinar una entalpía de formación estándar. La Ecuación (7.21) relaciona la entalpía de reacción estándar con las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos. Para comenzar, organicemos los datos necesarios en este cálculo, escribiendo la ecuación química de la reacción con los valores de $\Delta_f H°$ escritos bajo las fórmulas químicas.

Resolución

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -6535\text{ kJ}$$

	$2\,C_6H_6(l)$	$15\,O_2(g)$	$12\,CO_2(g)$	$6\,H_2O(l)$
$\Delta_f H°$, kJ/mol	?	0	−393,5	−285,8

Ahora se pueden sustituir los datos conocidos en la expresión (7.21) y se despeja el término $\Delta_f H°[C_6H_6(l)]$. Solo queda un cálculo numérico para completar el problema.

$$\Delta H° = \{12 \times -(393{,}5\text{ kJ/mol }CO_2) + 6 \times (-285{,}8\text{ kJ/mol }H_2O)\}$$
$$- 2 \times \Delta_f H°[C_6H_6(l)] = -6535\text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H°[C_6H_6(l)] = \frac{\{-4722\text{ kJ} - 1715\text{ kJ}\} + 6535\text{ kJ}}{2\text{ mol }C_6H_6} = 49\text{ kJ mol }C_6H_6(l)$$

Conclusión

Organizando los datos de esta manera se identifica fácilmente la incógnita y se ve la forma de utilizar la Ecuación (7.21). Para obtener la respuesta correcta es preciso utilizar los estados correctos de los compuestos. En las reacciones de combustión, el agua que aparece como producto es siempre líquida. Si se usa entalpía de formación estándar del vapor de agua, se obtiene una respuesta incorrecta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La reacción neta que tiene lugar en la fotosíntesis de las plantas es

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H° = 2803\text{ kJ}$$

Determine la entalpía de formación estándar de la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, a 298 K.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un manual proporciona como valor de la entalpía de combustión estándar del dimetil éter a 298 K −31,70 kJ/g de $(CH_3)_2O(g)$. ¿Cuál es la entalpía estándar de formación de un mol de dimetil éter a 298 K?

Reacciones iónicas en disolución

Es mejor pensar en muchas reacciones químicas en disolución acuosa como reacciones entre iones, representándolas mediante las ecuaciones iónicas netas. Piense en la neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte. Utilizando un valor más preciso de la entalpía de neutralización que el obtenido en el Ejemplo 7.4, podemos escribir

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -55{,}8\text{ kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(7.22)}$$

Deberíamos ser capaces de calcular esta entalpía de neutralización utilizando datos de entalpías de formación y la expresión (7.21). Esto implicaría disponer de datos de entalpías de formación para los iones individuales, y la obtención de estos datos plantea un pequeño problema. No se pueden generar iones de un solo tipo en una reacción química. Siempre se obtienen simultáneamente cationes y aniones, como en la reacción entre el sodio y el cloro para obtener Na^+ y Cl^- en NaCl. Debemos elegir un ion determinado al que asignarle una entalpía de formación *cero* en sus disoluciones acuosas. Después se comparan las entalpías de formación de otros iones con este ion de referencia. El ion que elegimos para nuestro cero es $H^+(aq)$. Ahora veamos como se puede utilizar la expresión (7.21) y los datos de la Ecuación (7.22) para obtener la entalpía de formación de $OH^-(aq)$.

$$\Delta H° = 1 \times \Delta_f H°[H_2O(l)] - \{1 \times \Delta_f H°[H^+(aq)] + 1 \times \Delta_f H°[OH^-(aq)]\} = -55{,}8 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H°[OH^-(aq)] = 55{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} + (1 \times \Delta_f H°[H_2O(l)]) - (1 \times \Delta_f H°[H^+(aq)])$$

$$\Delta_f H°[OH^-(aq)] = 55{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} - 285{,}8 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 \text{ kJ mol}^{-1} = -230{,}0 \text{ kJ/mol}$$

La Tabla 7.3 proporciona datos de varios iones en disolución acuosa. Las entalpías de formación en disolución dependen de la concentración del soluto. Estos datos son válidos para disoluciones acuosas *diluidas* (aproximadamente 1 M), el tipo de disoluciones con que tratamos normalmente. Algunos de estos datos se utilizan en el Ejemplo 7.13.

TABLA 7.3 Entalpías de formación estándar, $\Delta_f H°$, de algunos iones en disolución acuosa, a 298,15 K

Ion	kJ/mol	Ion	kJ/mol
H^+	0	OH^-	−230,0
Li^+	−278,5	Cl^-	−167,2
Na^+	−240,1	Br^-	−121,6
K^+	−252,4	I^-	−55,19
NH_4^+	−132,5	NO_3^-	−205,0
Ag^+	105,6	CO_3^{2-}	−677,1
Mg^{2+}	−466,9	S^{2-}	33,05
Ca^{2+}	−542,8	SO_4^{2-}	−909,3
Ba^{2+}	−537,6	$S_2O_3^{2-}$	−648,5
Cu^{2+}	64,77	PO_4^{3-}	−1277
Al^{3+}	−531		

EJEMPLO 7.13 Cálculo de la variación de entalpía en una reacción iónica

Calcule la variación de entalpía estándar para la precipitación del sulfato de bario sabiendo que $\Delta_f H°[BaSO_4(s)] = -1473$ kJ/mol.

Planteamiento

Primero se escribe la ecuación iónica neta para la reacción y se introducen los datos relevantes. A continuación se utiliza la Ecuación (7.21).

Resolución

Comenzamos organizando los datos en una tabla:

	$Ba^{2+}(aq)$ +	$SO_4^{2-}(aq)$ ⟶	$BaSO_4(s)$	$\Delta H° = ?$
$\Delta_f H°$, kJ/mol	−537,6	−909,3	−1473	

A continuación se sustituyen en la Ecuación (7.21).

$$\begin{aligned}\Delta H° &= 1 \times \Delta_f H°[BaSO_4(s)] - 1 \times \Delta_f H°[Ba^{2+}(aq)] - 1 \times \Delta_f H°[SO_4^{2-}(aq)] \\ &= 1 \times (-1473 \text{ kJ/mol } BaSO_4) - 1 \times (-537{,}6 \text{ kJ/mol } Ba^{2+}) - 1 \times (-909{,}3 \text{ kJ/mol } SO_4^{2-}) \\ &= -1473 \text{ kJ mol}^{-1} + 537{,}6 \text{ kJ mol}^{-1} + 909{,}3 \text{ kJ mol}^{-1} = -26 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Conclusión

La entalpía de reacción estándar determinada aquí es el calor liberado por el sistema (es decir, la reacción iónica).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule la variación de entalpía estándar para la precipitación del yoduro de plata sabiendo que $\Delta_f H°[AgI(s)] = -61{,}84$ kJ/mol.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La variación de entalpía estándar para la precipitación de $Ag_2CO_3(s)$ es −39,9 kJ por mol de $Ag_2CO_3(s)$ formado. ¿Cuál es el valor de $\Delta_f H°[Ag_2CO_3(s)]$?

7.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible calcular el calor de reacción a 373,15 K a partir de las entalpías de formación estándar a 298,15 K? Explique cómo puede hacerse e indique qué datos se necesitan.

7.9 Los combustibles como fuentes de energía

Una de las aplicaciones más importantes de las medidas y cálculos termoquímicos es la evaluación de los materiales como fuentes de energía. Generalmente estos materiales, llamados combustibles, liberan energía mediante un proceso de combustión. Vamos a examinar brevemente algunos combustibles comunes, insistiendo en los aspectos que la termoquímica nos ayuda a comprender.

Combustibles fósiles

La mayor parte de las necesidades energéticas actuales se cubren mediante el petróleo, el gas natural y el carbón, los llamados combustibles fósiles. Estos combustibles proceden de la vida animal y vegetal de hace millones de años. La fuente original de la energía atrapada en estos combustibles es la energía solar. En el proceso de la *fotosíntesis*, CO_2 y H_2O, en presencia de enzimas, el pigmento clorofila y la luz solar se transforman en *hidratos de carbono*. Estos hidratos de carbono son compuestos con fórmula $C_m(H_2O)_n$, donde n y m son números enteros. Por ejemplo, en el azúcar glucosa $m = n = 6$, es decir, $C_6(H_2O)_6 = C_6H_{12}O_6$. Su formación mediante la fotosíntesis es un proceso *endotérmico*, que se representa como

◀ Aunque la fórmula $C_m(H_2O)_n$ sugiere un «hidrato» de carbono, en estos compuestos no hay unidades H_2O como las existentes en hidratos (como por ejemplo $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Simplemente los átomos de H y O se encuentran en la misma proporción que en el H_2O.

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \xrightarrow[\text{luz}]{\text{clorofila}} C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \quad \Delta H^\circ = +2{,}8 \times 10^3\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(7.23)}$$

Cuando se invierte la reacción (7.23), en la combustión de glucosa, se libera calor. La reacción de combustión es *exotérmica*.

La celulosa es un hidrato de carbono complejo cuyas moléculas tienen masas moleculares de hasta 500 000 u y es el material estructural más importante de las plantas. Cuando la planta se descompone en presencia de bacterias y sin contacto con el aire, se eliminan átomos de O y H y el contenido en carbono del residuo aumenta aproximadamente en la secuencia:

Turba ⟶ lignito (32% C) ⟶ hulla semibituminosa (40% C) ⟶
hulla bituminosa (60% C) ⟶ antracita (80% C)

Para que este proceso se complete formándose carbón en forma de antracita son necesarios aproximadamente 300 millones de años. El carbón es pues una roca orgánica combustible formada por carbono, hidrógeno y oxígeno, junto con pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y materia mineral (ceniza). Para representar una «molécula» de hulla bituminosa se ha propuesto la fórmula $C_{153}H_{115}N_3O_{13}S_2$.

El petróleo y el gas natural se formaron de manera algo distinta. Las plantas y los animales que vivían en los antiguos océanos se depositaron en su fondo, fueron descompuestos por las bacterias y quedaron cubiertos por arena y cieno. Con el paso del tiempo, la arena y el cieno se transformaron en arenisca debido al peso de las capas superiores de arena y cieno. Las altas presiones y temperaturas resultantes de la formación de la arenisca transformaron la materia orgánica original que estaba bajo ella en petróleo y gas natural. La antigüedad de estos depósitos oscila entre 250 y 500 millones de años.

El gas natural está formado por aproximadamente 85 por ciento de metano (CH_4), 10 por ciento de etano (C_2H_6), 3 por ciento de propano (C_3H_8) y cantidades pequeñas de otros gases combustibles e incombustibles. El petróleo está formado por varios centenares de hidrocarburos distintos de diversa complejidad, desde moléculas C_1 (por ejemplo CH_4) hasta C_{40} (por ejemplo $C_{40}H_{82}$) o incluso con un número mayor de átomos C.

TABLA 7.4 Calores de combustión aproximados de algunos combustibles

Calor de combustión	
Combustible	kJ/g
Residuos urbanos	−12,7
Celulosa	−17,5
Madera de pino	−21,2
Metanol	−22,7
Turba	−20,8
Hulla bituminosa	−28,3
Isooctano (componente de la gasolina)	−47,8
Gas natural	−49,5

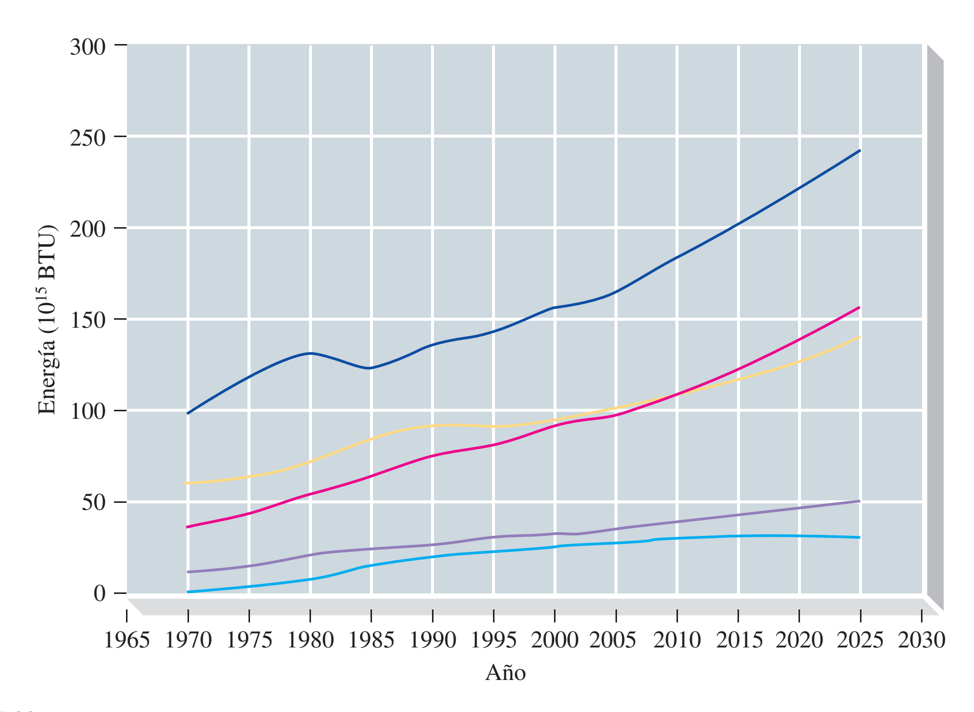
Una manera de comparar los combustibles consiste en examinar sus calores de combustión: en general: *cuanto más alto sea el calor de combustión mejor es el combustible*. La Tabla 7.4 muestra calores aproximados de combustión para los combustibles fósiles. Estos datos indican que la *biomasa* (materia viva o materiales obtenidos a partir de ella: madera, alcoholes, basura urbana) es un combustible viable, pero los combustibles fósiles proporcionan más energía por unidad de masa.

Problemas derivados de la utilización de los combustibles fósiles La utilización de los combustibles fósiles plantea dos problemas fundamentales. Primero, los combustibles fósiles son esencialmente fuentes de energía *no renovable*. En los próximos años se espera que el consumo mundial de combustibles fósiles aumente, pero no sabemos cuándo se agotarán estos combustibles (Figura 7.22). El segundo problema son los efectos medioambientales de estos combustibles. Las impurezas de azufre que contienen dan lugar a óxidos de azufre. Las altas temperaturas de los procesos de combustión hacen que reaccionen el N_2 y O_2 del aire para formar óxidos de nitrógeno. Los óxidos de azufre y nitrógeno intervienen en la contaminación atmosférica y contribuyen de forma importante al problema medioambiental conocido como lluvia ácida. Otro producto inevitable de la combustión de los combustibles fósiles es el dióxido de carbono, uno de los causantes del efecto «invernadero» que puede ocasionar el *calentamiento global* y los cambios climáticos en la Tierra.

▶ Más adelante en el texto se profundiza en los problemas medioambientales relacionados con los óxidos de azufre y nitrógeno.

El calentamiento global: un problema medioambiental relacionado con el dióxido de carbono Normalmente no pensamos que el CO_2 sea un contaminante porque no es tóxico y es un componente natural y necesario del aire. Sin embargo, su efecto a largo plazo sobre el ambiente puede ser muy importante. Una acumulación de CO_2(g) en la atmósfera puede alterar el balance energético de la Tierra.

El Atención a… del Capítulo 6 en la página web de Mastering Chemistry, se dedica a la atmósfera terrestre que es prácticamente transparente a la radiación visible y UV pro-

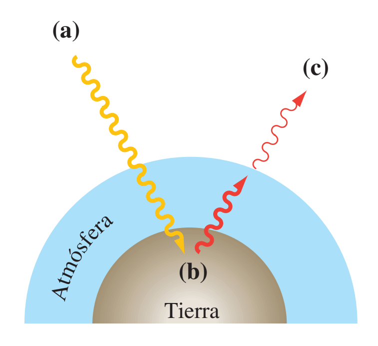


▲ FIGURA 7.22
Estimación del consumo mundial de combustibles fósiles
Estos gráficos muestran la historia del consumo energético desde 1970, con proyecciones hasta 2025. El petróleo (línea azul oscuro) es la principal fuente de energía previsible para el futuro, seguida del carbón (línea amarilla) y del gas natural (línea rosa). Las otras fuentes de enrgía son: la eólica (línea púrpura) y la nuclear (línea azul). La BTU es una unidad de energía que significa: British Thermal Unit (*véase* el Ejercicio 95). Datos de www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/ieoreftab_2.pdf

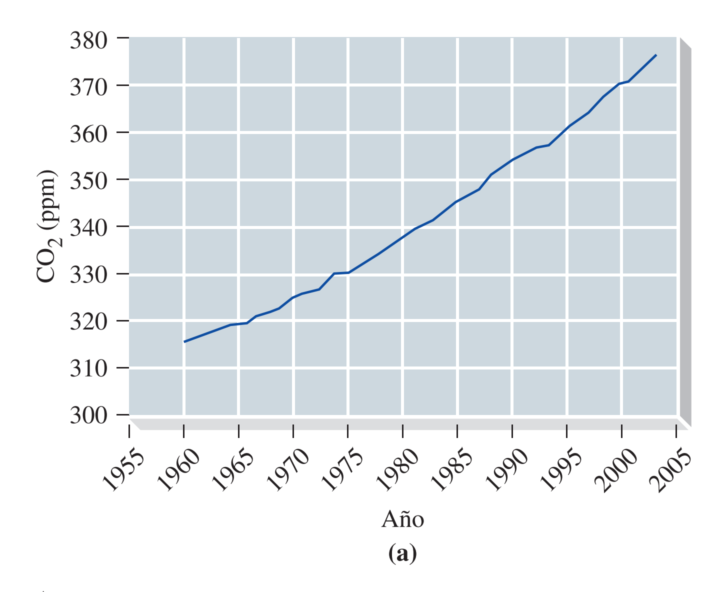
cedente del sol. Esta radiación es absorbida por la superficie de la Tierra, que se calienta. Parte de esta energía es irradiada por la Tierra como radiación infrarroja. Algunos gases de la atmósfera, principalmente el CO_2, el metano y el vapor de agua, absorben parte de esta radiación infrarroja, produciendo un efecto de calentamiento. La Figura 7.23 ilustra este proceso que se compara con la retención de energía térmica en un invernadero, por lo que se llama «efecto invernadero»*. El efecto invernadero natural es esencial para mantener la temperatura adecuada para la vida en el planeta. Sin este efecto, la Tierra estaría permanentemente cubierta por una capa de hielo.

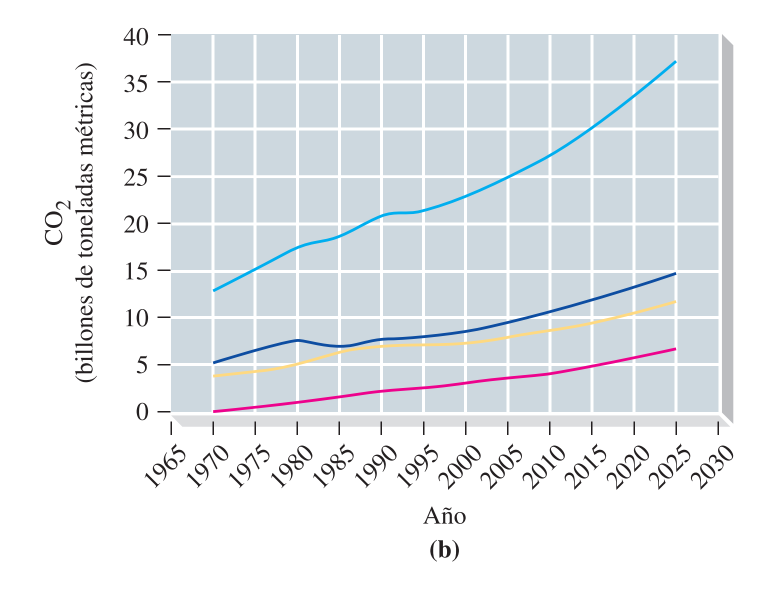
En los últimos 400.000 años, la concentración de dióxido de carbono atmosférico ha variado desde 180 a 300 partes por millón con una concentración de 285 ppm en la era pre-industrial. El nivel de dióxido de carbono se había incrementado, en el año 2005, hasta 376 ppm y sigue subiendo (Figura 7.24). El aumento de la concentración de dióxido de carbono se debe a las combustiones de todos los combustibles que contienen carbono: madera, carbón, gas natural, gasolina (Figura 7.24) y a la deforestación de las regiones tropicales (las plantas consumen CO_2 de la atmósfera en el proceso de fotosíntesis). El efecto esperado del incremento de CO_2 es un aumento de la temperatura media de la Tierra; un **calentamiento global**. Algunas estimaciones dicen que antes de la presente centuria se puede duplicar el contenido de CO_2 de la era pre-industrial, y que puede producirse un calentamiento global entre 1,5 y 4,5 °C.

La mayor parte de las predicciones de los posibles efectos del aumento del CO_2 en la atmósfera, se llevan a cabo con modelos en ordenadores y resulta difícil saber si en estos modelos predictivos se han tenido en cuenta todos los factores y la importancia relativa de los mismos. Por ejemplo, el calentamiento global producirá un incremento en la evaporación del agua y un aumento en la formación de nubes. A su vez, el aumento de nubosidad reducirá la cantidad de radiación solar que llegue a la superficie de la Tierra, y de alguna forma compensará el calentamiento global.



▲ FIGURA 7.23
El efecto invernadero
(a) Parte de la radiación procedente del sol es reflejada por la atmósfera al espacio, y parte (luz UV) es absorbida por el ozono estratosférico. La mayor parte de la luz solar alcanza la superficie de la Tierra. **(b)** La superficie de la Tierra emite a su vez, parte de esta energía como radiación infrarroja. **(c)** La radiación infrarroja que abandona la Tierra es menos intensa que la emitida por la superficie de la Tierra porque es absorbida en parte por el CO_2 y otros gases del efecto invernadero que van calentando la atmósfera.





▲ FIGURA 7.24
Aumento del contenido de dióxido de carbono en la atmósfera
(a) Promedio del nivel de dióxido de carbono atmosférico durante los últimos 50 años. Se expresa en partes por millón, en volumen, y se mide a través de una red mundial de toma de muestras. **(b)** Las emisiones de CO_2 actuales y previstas en un período de 55 años, producidas por la combustión del gas natural (línea rosa), por carbón (línea amarilla), por petróleo (línea azul oscuro) y el total de emisiones (línea azul claro). El contenido de CO_2 en la atmósfera continúa creciendo, desde aproximadamente 375 ppm en 2003 a 385 ppm en 2008.

* El vidrio, como el CO_2, es transparente a la luz visible y algo a la luz UV, pero absorbe la radiación infrarroja. El vidrio del invernadero actúa fundamentalmente como barrera para que el aire cálido del invernadero no se salga al exterior.

▲ Corte de una probeta de hielo en una habitación refrigerada y limpia. El hielo procede de la Antártida y se analiza para determinat la cantidad y el tipo de gases y trazas de elementos que contiene. Estos datos proporcionan información sobre los cambios climáticos del pasado y las tendencias de la polución en la atmósfera.

Algunos de los posibles efectos importantes del calentamiento global son:

- cambios en las temperaturas locales. La temperatura media anual de Alaska y la provincia Norte de Canadá ha aumentado 1,9 °C en los pasados 50 años. Las temperaturas invernales de Alaska han aumentado 3,5 °C en promedio, durante el mismo período.
- un aumento del nivel del mar debido a la dilatación del agua de mar y a la creciente fusión de los casquetes polares. Un aumento de 1 m en el nivel del mar para 2100 desplazaría decenas de millones de habitantes, solo en Bangladesh.
- migración de plantas y animales. La vegetación característica de ciertas áreas del globo podría emigrar a regiones cientos de kilómetros más cerca de los polos. También se expandirían las áreas en las que enfermedades como el paludismo, son endémicas.

Aunque algunos de estos efectos son especulativos, hay evidencias crecientes que apoyan los temores del calentamiento global, también llamado cambio climático. Por ejemplo, los análisis de las pequeñas burbujas de aire atrapadas en los hielos de la Antártida muestran una gran correlación entre el contenido de CO_2 atmosférico y la temperatura a lo largo de los últimos 160.000 años; bajas temperaturas durante los períodos de bajos niveles de CO_2 y altas temperaturas durante los períodos de altos niveles de CO_2.

El CO_2 no es el único gas del efecto invernadero. Hay varios gases que también absorben mucho la radiación infrarroja: en concreto, el metano (CH_4), ozono (O_3), óxido nitroso (N_2O) y los derivados clorofluorcarbonados (CFC). Además, las concentraciones atmosféricas de algunos de estos gases han crecido incluso más rápidamente que la del CO_2. No se han planteado otras medidas para contrarrestar el posible calentamiento global, salvo evitar el uso de los derivados clorofluorcarbonados y de los combustibles fósiles. Como en otros problemas medioambientales, algunos aspectos del cambio climático no están bien estudiados y es previsible que la investigación, el debate y las medidas a tomar tengan lugar simultáneamente en los próximos años.

El carbón y otras fuentes de energía

En los Estados Unidos de América, las reservas de carbón son muy superiores a las de petróleo y gas natural. Sin embargo, a pesar de su abundancia relativa, la utilización de carbón no se ha incrementado apreciablemente en los últimos años. Además de los efectos medioambientales ya citados, el coste económico y los peligros que conlleva la extracción de carbón en cotas profundas son considerables. La minería a cielo abierto es menos peligrosa y cara que la minería en cotas profundas, pero es más dañina para el medioambiente. Una posibilidad prometedora para utilizar las reservas de carbón consiste en transformar el carbón en combustibles líquidos o gaseosos, bien en instalaciones a cielo abierto, o bien cuando el carbón está todavía subterráneo.

Gasificación del carbón Antes de disponer de gas natural barato en los años cuarenta, el gas obtenido a partir de carbón (llamado gas de agua o gas ciudad) era muy utilizado en los Estados Unidos de América. Este gas se preparaba haciendo pasar vapor de agua y aire a través de carbón al rojo, teniendo lugar reacciones tales como

$$\text{C(grafito)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \qquad \Delta H° = +131{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad \textbf{(7.24)}$$

$$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \qquad \Delta H° = -41{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad \textbf{(7.25)}$$

$$2\text{C(grafito)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\,\text{CO(g)} \qquad \Delta H° = -221{,}0 \text{ kJ/mol} \qquad \textbf{(7.26)}$$

$$\text{C(grafito)} + 2\,\text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CH}_4\text{(g)} \qquad \Delta H° = -74{,}8 \text{ kJ/mol} \qquad \textbf{(7.27)}$$

La reacción de gasificación principal, reacción (7.24), es muy endotérmica. El calor necesario para esta reacción se obtiene controlando cuidadosamente la combustión parcial del carbón (reacción 7.26).

El gas ciudad está formado por 23 por ciento de CO, 18 por ciento de H_2, 8 por ciento de CO_2 y 1 por ciento en volumen de CH_4. También contiene 50 por ciento de N_2 debido al aire utilizado en su obtención. Como el N_2 y el CO_2 no son combustibles, el gas ciudad tiene solo aproximadamente del 10 al 15 por ciento del contenido calorífico del gas natural. Los procesos modernos de gasificación incluyen las siguientes características:

1. Utilización de $O_2(g)$ en vez de aire, eliminándose el $N_2(g)$ en el producto.
2. Eliminación de $CO_2(g)$ no combustible y de las impurezas de azufre. Por ejemplo,

$$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$$
$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$$

3. Inclusión de una etapa (llamada *metanación*) para convertir CO y H_2, en presencia de un catalizador, en CH_4.

$$CO(g) + 3\,H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_4(g) + H_2O(1)$$

El producto se llama *sustituto de gas natural* (SGN) y es una mezcla de gases con composición y contenido calorífico similar al del gas natural.

Licuefacción del carbón La primera etapa en la obtención de combustibles líquidos a partir de carbón incluye generalmente la gasificación del carbón, como en la reacción (7.24). Esta etapa es seguida por reacciones catalíticas en las que se forman hidrocarburos líquidos.

$$n\,CO + (2n + 1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O$$

En otro proceso se forma metanol líquido.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \qquad \textbf{(7.28)}$$

En Alemania en 1942 se obtuvieron 120 millones de litros de combustible para aviones a partir de carbón. En Sudáfrica, el proceso Sasol para la licuefacción de carbón ha sido una de las fuentes principales de gasolina y otros muchos productos químicos y de derivados del petróleo, durante más de 50 años.

Metanol

El metanol, CH_3OH, puede obtenerse a partir del carbón mediante la reacción (7.28). También puede obtenerse mediante la descomposición térmica (pirólisis) de la madera, el estiércol, los sólidos procedentes de aguas residuales y las basuras urbanas. A igualdad de masas, el calor de combustión del metanol es solo aproximadamente la mitad del de una gasolina pero el metanol tiene un número de octano alto, 106, comparado con el de 100 para el isooctano, hidrocarburo de la gasolina, y aproximadamente 92 para algunos tipos de gasolina. El metanol ha sido probado y utilizado como combustible en motores de combustión interna, encontrándose que arde de modo más limpio que la gasolina. El metanol puede utilizarse también en calefacción, en células de combustible, para obtener energía eléctrica y como reactivo para preparar una gran variedad de compuestos orgánicos.

Etanol

El etanol, C_2H_5OH, se obtiene principalmente a partir del etileno, C_2H_4, que a su vez, procede del petróleo. Actualmente el interés está centrado en la obtención de etanol por fermentación de materia orgánica, un proceso conocido a lo largo de toda la historia. La obtención de etanol por fermentación probablemente alcanza el mayor grado de desarrollo en Brasil, donde se utilizan como materia vegetal (biomasa) el azúcar de caña y la mandioca. En los Estados Unidos el etanol se utiliza principalmente para aumentar el número de octanos de la gasolina y reducir la polución atmosférica El etanol también se utiliza en la mezcla llamada *gasohol*, formada por 90 por ciento de gasolina y 10 por ciento de etanol procedente de maíz.

Biocombustibles

Los biocombustibles son fuentes de energía renovable que se parecen a los combustibles fósiles. Los biocombustibles son combustibles derivados de material biológico muerto, generalmente plantas. Los combustibles fósiles proceden de material biológico que está muerto hace muchos años. El uso de biocombustibles no es nuevo; muchos inventores de coches han imaginado sus vehículos corriendo con aceite de cacahuete, combustible procedente de cáñamo o etanol. Por reacción de un aceite vegetal con una mezcla a base de alcohol se obtiene un compuesto llamado biodiesel. El compuesto químico típico del diesel petroquímico es el cetano o hexadecano ($C_{16}H_{34}$) mientras que el compuesto típico de los biodiesel contiene átomos de oxígeno, como se ilustra en la figura a continuación. Las entalpías de combustión estándar de los dos compuestos son muy similares.

Cetano (líquido)
$\Delta_f H° = -456{,}3$ kJ mol^{-1}
$\Delta_c H° = -10699{,}1$ kJ mol^{-1}

Ester metílico del ácido linoleico (líquido)
$\Delta_f H° = -604{,}88$ kJ mol^{-1}
$\Delta_c H° = -11690{,}1$ kJ mol^{-1}

Aunque los biocombustibles son alternativas atractivas de los combustibles fósiles, su utilización a gran escala tiene algunos inconvenientes. Una preocupación importante es la disyuntiva comida o combustible. Las plantas usadas para hacer biocombustibles son comestibles (por ejemplo, la caña de azúcar) y se produce un aumento de precios en los alimentos. Un aspecto positivo de los biocombustibles es que son fuentes neutras de carbono; es decir, el CO_2 producido en la combustión de un biocombustibles procede del CO_2 absorbido por las plantas en su crecimiento y es devuelto a la atmósfera, resultando un incremento nulo de carbono en la atmósfera. Los biocombustibles tienen muchas otras ventajas y desventajas. Lo importante es que se precisa un buen conocimiento químico de estos compuestos para decidir estas cuestiones.

Hidrógeno

Otro combustible que tiene un gran potencial es el hidrógeno. Sus características más atractivas son:

- su calor de combustión por gramo de combustible es más del doble del calor de combustión del metano y casi el triple del de la gasolina.
- el producto de su combustión es H_2O, sin CO ni CO_2, como sucede en la combustión de la gasolina.

Actualmente, la mayor parte del hidrógeno utilizado comercialmente se obtiene a partir del petróleo y del gas natural, pero será necesario perfeccionar otros métodos de obtención antes de convertirse en el combustible del futuro. Los métodos alternativos de producir hidrógeno y la posibilidad de desarrollar una economía basada en este gas, se discuten más adelante.

Fuentes de energía alternativas

Además de las reacciones de combustión hay otros procedimientos para extraer energía útil de los materiales. Por ejemplo, en las células electroquímicas llamadas *células de combustible* se pueden llevar a cabo reacciones que dan los mismos productos que una combustión. La energía se libera en forma de electricidad en vez de calor (*véase* la Sección 20.5). La energía solar puede utilizarse directamente, sin recurrir a la fotosíntesis. Los procesos nucleares pueden emplearse sustituyendo a las reacciones químicas (*véase* el Capítulo 25). Otras fuentes alternativas en diferentes etapas de desarrollo son la energía hidroeléctrica, la energía geotérmica, la energía eólica y la energía de las mareas o mareomotriz.

www.masteringchemistry.com

¿Ha reflexionado alguna vez de donde obtiene la energía para llevar a cabo sus actividades diarias? El Atención a… del Capítulo 7, en la página web del Mastering Chemistry se titula «Grasas, hidratos de carbono y almacenamiento de energía», y revisa todo el sistema de almacenamiento de energía de nuestro cuerpo.

Resumen

7.1 Términos básicos en termoquímica Un estudio termoquímico abarca al **sistema** de interés y la porción del universo con el que interactúa, que son los **alrededores**. Un **sistema abierto** puede intercambiar energía y materia con los alrededores. Un **sistema cerrado** solo puede intercambiar energía pero no materia. Un **sistema aislado** no puede intercambiar ni energía ni materia con los alrededores (Figura 7.1). **Energía** es la capacidad de realizar trabajo, y el **trabajo** se realiza cuando una fuerza actúa a los largo de una distancia. La energía puede clasificarse (Figura 7.2) como **energía cinética** (energía asociada al movimiento de la materia) o **energía potencial** (energía resultante de la posición o composición de la materia). La energía cinética asociada al movimiento molecular al azar, se llama también **energía térmica**.

7.2 Calor El **calor** es la energía transferida entre el sistema y los alrededores como consecuencia de una diferencia de temperaturas entre ambos. El algunos casos, el calor se puede transferir a temperatura constante, como ocurre durante un cambio de estado del sistema. La cantidad de calor es el producto de la capacidad calorífica del sistema por la variación de temperaturas (Ecuación 7.5). A su vez, la **capacidad calorífica** es el producto de la masa por el **calor específico**, que es la cantidad de calor necesario para aumentar la temperatura de un gramo de sustancia, en un grado Celsius. Históricamente, la unidad para medir calores era la **caloría (cal)**, pero la unidad en el sistema SI para el calor es el julio, lo mismo que para cualquier otra forma de energía (Ecuación 7.2). La energía transferida entre un sistema y sus alrededores debe cumplir la **ley de conservación de la energía**, en el sentido de que todo el calor perdido por el sistema tiene que ser ganado por los alrededores (Ecuación 7.6).

7.3 Calores de reacción y calorimetría En una reacción química, un cambio en la **energía química** de los reactivos y productos, puede aparecer en forma de calor. El **calor de reacción** es la cantidad de calor intercambiada entre el sistema y los alrededores cuando se produce la reacción a temperatura constante. Las reacciones en las que pasa calor del sistema a los alrededores se llaman **reacciones exotérmicas**. Aquellas en las que el sistema absorbe calor se llaman **reacciones endotérmicas**. El calor de reacción se determina en un **calorímetro**, que es un instrumento para medir cantidades de calor (Ecuación 7.10). Las reacciones exotérmicas de combustión se estudian en una **bomba calorimétrica** (Figura 7.5). Un calorímetro sencillo que se usa en el laboratorio de química general, se puede construir con un vaso de poliestireno (Figura 7.6).

7.4 Trabajo En algunas reacciones químicas, el sistema y los alrededores pueden intercambiar energía en forma de trabajo. Este es el caso del trabajo relacionado con la expansión y compresión de gases (Figura 7.8), y se llama **trabajo de presión-volumen** (Ecuación 7.11).

7.5 El primer principio de la termodinámica La **energía interna** (U) es la energía total (cinética más potencial) de un sistema. El **primer principio de la termodinámica** relaciona las variaciones de energía interna (ΔU) de un sistema con las cantidades de calor (q) y trabajo (w) intercambiados entre el sistema y los alrededores. La relación es: $\Delta U = q + w$ (Ecuación 7.12) y requiere seguir consistentemente un convenio de signos. Una **función de estado** tiene un valor que depende solamente de las condiciones exactas o del estado en que se encuentra el sistema y no de cómo se ha llegado a ese estado. La energía interna es una función de estado. Una función dependiente del camino, como el trabajo o el calor, depende de cómo se realiza un cambio en el sistema. Un cambio producido a través de un número infinito de cambios infinitesimales es un **proceso reversible** (Figura 7.12), mientras que si el cambio se produce en una etapa o una serie de etapas finita, el proceso es **irreversible**.

7.6 Calores de reacción: ΔU y ΔH En una reacción química con solo trabajo de presión-volumen y realizada a volumen constante, el calor de reacción es igual a la variación de energía interna (Ecuación 7.13). Para las reacciones a presión constante es más útil la función **entalpía** (H), definida como la energía interna del sistema (U) más el producto presión-volumen (PV). La **variación de entalpí**a (ΔH) en una reacción se demuestra que es igual al calor de reacción a presión constante (Ecuación 7.14). La mayor parte de los calores de reacción se expresan como valores de ΔH. Una sustancia a la presión de 1 bar (10^5 Pa) y a la temperatura de interés, se dice que está en su **estado estándar**. Si los reactivos y productos están en sus estados estándar, la variación de entalpía se denomina **entalpía de la reacción estándar**, y se la designa como ΔH^o. Las variaciones de entalpía se representan en los **diagramas entálpicos** (Figura 7.15).

7.7 Determinación indirecta de ΔH: ley de Hess Con frecuencia, se pueden calcular valores desconocidos de ΔH de modo indirecto por medio de la **ley de Hess**, que establece que la variación de entalpía neta de un proceso, es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales que conducen al proceso neto (Figura 7.17).

7.8 Entalpías de formación estándar Asignando arbitrariamente el valor cero de entalpía a los elementos en sus formas de referencia, en su estado estándar, se puede determinar la variación de entalpía en la formación de un compuesto a partir de sus elementos, que se denomina entalpía de formación estándar ($\Delta_f H^o$). Con los datos tabulados de las entalpías de formación estándar (Tabla 7.2), se pueden calcular entalpías estándar de reacciones sin tener que hacer experimentos (Ecuación 7.21).

7.9 Los combustibles como fuentes de energía Una de las aplicaciones más importantes de la termoquímica es el estudio de la combustión de combustibles como fuentes de energía. Hoy en día, los principales combustibles son combustibles fósiles, pero también se mencionan en el capítulo otros combustibles alternativos que se estudian más profundamente en otros capítulos del texto. Uno de los problemas del uso de combustible fósiles es el posible **calentamiento global**.

Ejemplo de recapitulación

Cuando se quema carbón en presencia de una cantidad limitada de O_2 y de H_2O se obtiene una mezcla de CO(g) y H_2(g) y otros gases no combustibles (principalmente CO_2) que se denomina *gas de síntesis*. Este gas puede utilizarse para sintetizar compuestos orgánicos o como combustible. Un gas de síntesis habitual está formado por 55,0 por ciento *en volumen* de CO(g), 33,0 por ciento *en volumen* de H_2(g) y 12,0 por ciento de otros gases no combustibles (principalmente CO_2). ¿Hasta qué temperatura se podrá calentar 25,00 kg de agua que está a 25,0 °C utilizando el calor liberado en la combustión de 0,205 m^3 de este gas de síntesis, medido a 25,0 °C y 102,6 kPa de presión?

Planteamiento

Primero utilice la ecuación del gas ideal para calcular la cantidad de gas, en moles, y mediante la Ecuación (6.17), establezca las cantidades de cada gas en el combustible. A continuación escriba una ecuación para la combustión de cada gas. Con estas ecuaciones y los datos de entalpías de formación calcule la cantidad de calor liberado en la combustión. Por último, utilice la Ecuación (7.5) para calcular el incremento de temperatura cuando esta cantidad de calor es absorbida por 25,0 kg de agua. La temperatura final se calculará fácilmente.

Resolución

Sustituya los datos en la ecuación del gas ideal utilizando unidades SI, con $R = 8{,}3145\ m^3\ Pa\ mol^{-1}\ K^{-1}$. Despeje n.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{102{,}6\ kPa \times 1000\ Pa/1\ kPa \times 0{,}205\ m^3}{8{,}3145\ m^3\ Pa\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298{,}2\ K} = 8{,}48\ mol\ gas$$

Distribuya los 8,48 mol entre los tres gases presentes, convirtiendo los porcentajes en volumen a fracciones molares, utilizando la Ecuación (6.17).

$$n_{CO} = n_{tot} \times x_{CO} = 8{,}48\ mol \times 0{,}550 = 4{,}66\ mol\ CO$$
$$n_{H_2} = n_{tot} \times x_{H_2} = 8{,}48\ mol \times 0{,}330 = 2{,}80\ mol\ H_2$$
(el resto no es gas combustible)

Escriba la ecuación para la combustión de CO(g), escriba los datos de $\Delta_f H°$ debajo de la ecuación y determine $\Delta_c H°$ para el CO(g).

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$
$$\Delta_f H°: -110{,}5\ kJ/mol \qquad -393{,}5\ kJ/mol$$

$$\Delta_c H° = 1 \times (-393{,}5\ kJ/mol\ CO_2) - 1 \times (-110{,}5\ kJ/mol\ CO) = -283{,}0\ kJ\ mol^{-1}$$

Escriba otra ecuación para la combustión de H_2(g), escriba los datos de $\Delta_f H°$ debajo de la ecuación y determine $\Delta_c H°$ para el H_2(g).

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$
$$\Delta_f H°: \quad 0\ kJ/mol \qquad -285{,}8\ kJ/mol$$

$$\Delta_c H° = 1 \times (-285{,}8\ kJ/mol\ H_2O) = -285{,}8\ kJ\ mol^{-1}$$

Determine la cantidad de calor total liberada en la combustión de las cantidades de CO y H_2 existentes en 0,205 m^3 de gas.

$$4{,}66\ mol\ CO \times (-283{,}0\ kJ/mol\ CO) + 2{,}80\ mol\ H_2 \times (-285{,}8\ kJ/mol\ H_2) = -2{,}12 \times 10^3\ kJ$$

La cantidad de calor absorbida por los 25,0 kg de agua es:

$$q_{agua} = -q_{comb} = -\left(-2{,}12 \times 10^3\ kJ \times \frac{1000\ J}{1\ kJ}\right) = 2{,}12 \times 10^6\ J$$

Despejando la variación de temperatura en la Ecuación (7.5) se obtiene el aumento de temperatura de $2{,}50 \times 10^4$ g (25,0 kg) de agua.

$$\Delta T = \frac{q_{agua}}{\text{masa agua} \times \text{calor específico del agua}} = \frac{2{,}12 \times 10^6\ J}{\left(2{,}50 \times 10^4\ g\ H_2O \times \frac{4{,}18\ J}{g\ H_2O °C}\right)} = 20{,}3\ °C$$

La temperatura final será la inicial más el incremento de temperatura:

$$T_f = T_i + \Delta T = 25{,}0\ °C + 20{,}3\ °C = 45{,}3\ °C$$

Conclusión

La suposición de que el gas obedece la ecuación del gas ideal es probablemente válida porque la temperatura del gas (25,0 °C) no es demasiado baja y la presión, alrededor de 1 atm, no es demasiado alta. Sin embargo, la suposición implícita de que todo el calor de combustión se va a transferir al agua es probablemente errónea. Si la transferencia ocurriera en las condiciones ordinarias de un calentador de agua, parte del calor se pierde, sin duda, hacia los alrededores. Por tanto, nuestro cálculo sería la máxima temperatura posible alcanzada por el agua. Observe que la aplicación más simple de la ecuación del gas ideal ha sido utilizando unidades SI, porque todos los demás datos estaban en este sistema.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La entalpía de combustión del 1-hexadeceno, $C_{16}H_{32}$, es −10 539,0 kJ mol^{-1}, y la del hexadecano, $C_{16}H_{34}$, es −10 699,1 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es la entalpía de hidrogenación del 1-hexadeceno a hexadecano?

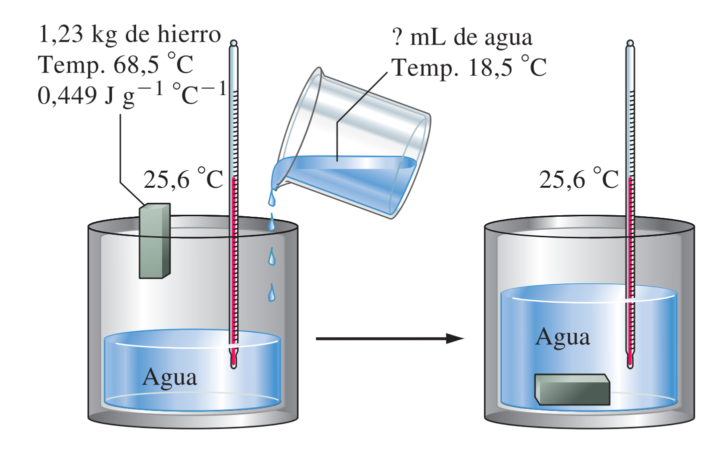
EJEMPLO PRÁCTICO B: Un químico mezcla 56 g de CaO, cal en polvo, con 100 mL de agua a 20°C. Cuando se termina la reacción, $CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$ ¿cuál es el contenido del recipiente? (*Sugerencia*: supóngase que el calor liberado en la reacción es absorbido por el agua.)

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Capacidad calorífica (calor específico)

1. Calcule la cantidad de calor, en kilojulios, **(a)** necesaria para elevar la temperatura de 9,25 L de agua de 22,0 a 29,4 °C; **(b)** asociada a un descenso de 33,5 °C en la temperatura de una barra de aluminio de 5,85 kg (calor específico del aluminio = 0,903 J g^{-1} °C^{-1}).
2. Calcule la temperatura final resultante cuando **(a)** una muestra de agua de 12,6 g a 22,9 °C absorbe 875 J de calor; **(b)** una muestra de platino de 1,59 kg a 78,2 °C cede 1,05 kcal en forma de calor (calor específico del Pt = 0,032 cal g^{-1} °C^{-1}).
3. *Veáse* el Ejemplo 7.2. Se repite el experimento sustituyendo el plomo por otros metales. Las masas y las temperaturas iniciales del metal y el agua son las mismas de la Figura 7.3. Las temperaturas finales son **(a)** Zn, 38,9 °C; **(b)** Pt, 28,8 °C; **(c)** Al, 52,7 °C. ¿Cuál es el calor específico de cada metal, expresado en J g^{-1} °C^{-1}?
4. Un trozo de plata de 75,0 g se calienta hasta 80,0 °C y se sumerge en 50,0 g de agua a 23,2 °C. La temperatura final de la mezcla $Ag-H_2O$ es 27,6 °C. ¿Cuál es el calor específico de la plata?
5. Un trozo de hierro de 465 g se saca de un horno y se sumerge en 375 g de agua en un recipiente aislado. La temperatura del agua aumenta de 26 a 87 °C. Si el calor específico del hierro es 0,449 J g^{-1} °C^{-1}, ¿cuál era la temperatura original del horno?
6. Una pieza de acero inoxidable (calor específico = 0,50 J g^{-1} °C^{-1}) se traslada desde un horno a 183 °C hasta un recipiente con 125 mL de agua a 23,2 °C, en el que se la sumerge. La temperatura del agua aumenta hasta 51,5 °C. ¿Cuál es la masa del acero? ¿Qué precisión tiene este método de determinación de masas? Justifique su respuesta.
7. Se sumerge una muestra de 1,00 kg de magnesio que está a 40,0 °C en 1,00 L de agua que está en un recipiente aislado a una temperatura constante de 20,0 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla $Mg-H_2O$? (Calor específico del Mg = 1,024 J g^{-1} °C^{-1}).
8. Un latón tiene una densidad de 8,40 g/cm^3 y un calor específico de 0,385 J g^{-1} °C^{-1}. Se introduce una pieza de 15,2 cm^3 de este latón que está a una temperatura de 163 °C en un recipiente aislado conteniendo 150,0 g de agua a 22,4 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla latón-agua?
9. Se introduce una muestra de 74,8 g de cobre que está a 143,2 °C en un recipiente aislado conteniendo 165 mL de glicerina, $C_3H_8O_3(l)$ (d = 1,26 g/mL) La temperatura final es 31,1 °C. El calor específico del cobre 0,385 J g^{-1} °C^{-1}. ¿Cuál es la capacidad calorífica del glicerina expresada en J mol^{-1} °C^{-1}?
10. ¿Qué volumen de agua a 18,5 °C hay que añadir junto con una pieza de 1,23 kg de hierro a 68,5 °C para que la temperatura del agua del recipiente aislado de la figura permanezca constante en 25,6 °C?



11. Se transfieren 6,052 J de energía en forma de calor, a 1,0 L de aire (d = 1,204 mg/cm^3) a 20,0 °C. La temperatura final del aire es 25,0 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del aire en J/K?

12. ¿Cuál es la temperatura final (en °C) de 1,24 g de agua, cuya temperatura inicial era 20,0 °C, si se le trasfieren 6,052 J de calor?

Calores de reacción

13. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, interviene en la obtención de 238 kg de cal apagada $Ca(OH)_2$?

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \quad \Delta H° = -65{,}2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

14. La variación de entalpía estándar en la combustión del hidrocarburo octano, $C_8H_{18}(l)$, es $\Delta H° = -5{,}48 \times 10^3$ kJ/mol. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se libera *por cada galón* de octano quemado? (Densidad del octano = 0,703 g/mL; 1 gal = 3,785 L).

15. La combustión completa del butano, $C_4H_{10}(g)$, se representa mediante la ecuación

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l) \quad \Delta H° = -2877 \text{ kJ mol}^{-1}$$

¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se desprende en la combustión completa de **(a)** 1,325 g de $C_4H_{10}(g)$ a 25 °C y 1 atm; **(b)** 28,4 L de $C_4H_{10}(g)$ medidos en condiciones estándar; **(c)** 12,6 L de $C_4H_{10}(g)$ a 23,6 °C y 738 mmHg? Supóngase que la variación de entalpía de la reacción no cambia significativamente ni con la temperatura ni con la presión.

16. Después de su combustión completa, las siguientes sustancias ceden las cantidades de calor que se indican. Escriba una ecuación ajustada para la combustión de 1 mol de cada sustancia e incluya la variación de entalpía, ΔH, para la reacción.
(a) 0,584 g de propano, $C_3H_8(g)$, proporcionan 29,4 kJ.
(b) 0,136 g de alcanfor, $C_{10}H_{16}O(s)$, proporcionan 5,27 kJ.
(c) 2,35 mL de acetona, $(CH_3)_2CO(l)$ (d = 0,791 g/mL), proporcionan 58,3 kJ.

17. La combustión del gas metano que es el componente principal del gas natural, se representa mediante la ecuación

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \quad \Delta H° = -890{,}3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) ¿qué masa de metano, expresada en kilogramos, debe arder para que se libere un calor de $2{,}80 \times 10^7$ kJ?
(b) ¿Qué cantidad de calor, expresado en kilojulios, se libera en la combustión completa de $1{,}65 \times 10^4$ L de $CH_4(g)$, medidos a 18,6 °C y 768 mmHg?
(c) Si la cantidad de calor calculada en el apartado (**b**) pudiese transferirse al agua con 100 por cien de eficiencia, ¿qué volumen de agua, expresado en litros, podría calentarse de 8,8 a 60,0 °C?

18. *Veáse* el Ejemplo de recapitulación. ¿Qué volumen del gas de síntesis, medido en condiciones estándar y quemado en un recipiente abierto (proceso a presión constante), hace falta para calentar 40,0 gal de agua de 15,2 a 65,0 °C? (1 gal. = 3,785 L).

19. La combustión de las mezclas hidrógeno-oxígeno se utiliza para obtener las temperaturas muy altas (aproximadamente 2500 °C) necesarias para ciertas operaciones de soldadura. Considere la reacción como

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H° = -241{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

¿Qué cantidad de calor, expresado en kilojulios, se desprende cuando se queman 180 g de una muestra que contiene partes iguales en masa de H_2 y O_2?

20. Las mezclas de termita se utilizan para algunas soldaduras. La reacción de la termita es extraordinariamente exotérmica.

$$Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s) \quad \Delta H° = -852 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se mezclan a temperatura ambiente (25 °C) 1,00 mol de Fe_2O_3 y 2,00 moles de Al, ambos sólidos granulares, y se inicia la reacción. El calor liberado queda retenido en los productos, cuyo calor específico combinado puede tomarse aproximadamente como 0,8 J g^{-1} °C^{-1} en un amplio intervalo de temperaturas. El punto de fusión del hierro es 1530 °C. Demuestre que la cantidad de calor liberada es más que suficiente para elevar la temperatura de los productos hasta el punto de fusión del hierro.

21. Se añaden 0,205 g de hidróxido de potasio, KOH, a 55,9 g de agua que están en un vaso de poliestireno. La temperatura del agua se eleva de 23,5 a 24,4 °C. (Supóngase que el calor específico de KOH(aq) diluido es igual al del agua.)
(a) ¿Cuál es el valor aproximado del calor de disolución de KOH, expresado en kilojulios por mol de KOH?
(b) ¿Cómo se podría mejorar la precisión de esta medida *sin* modificar el aparato?

22. El calor de disolución de KI(s) en agua es +20,3 kJ/mol de KI. Si se añade KI a una cantidad suficiente de agua que está en un vaso de poliestireno a 23,5 °C, para tener 150,0 mL de disolución 2,50 M de KI, ¿cuál será la temperatura final? (Supóngase que la densidad de la disolución es 1,30 g/mL y su calor específico es 2,7 J g^{-1} °C^{-1})

23. Imagine que quiere hacer un experimento en clase para mostrar un proceso endotérmico y desea rebajar la temperatura de 1400 mL de agua que están en un recipiente aislado de 25 a 10 °C. ¿Qué masa aproximada de $NH_4Cl(s)$ debe disolver en agua para conseguir esto? El calor de disolución de NH_4Cl es de +14,7 kJ/mol.

24. Cuando se preparan disoluciones de solutos que liberan calor al disolverse hay que tomar precauciones. El calor de disolución de NaOH es −44,5 kJ/mol de NaOH. ¿Qué temperatura se alcanzará como máximo al preparar 500 mL de disolución 7,0 M de NaOH utilizando agua que está a 21 °C? Supóngase que la disolución tiene una densidad de 1,08 g/mL y un calor específico de 4,00 J g^{-1} °C^{-1}.

25. *Veáse* el Ejemplo 7.4. El producto de la neutralización es una disolución 0,500 M de NaCl. Suponga para esta disolución una densidad de 1,02 g/mL y un calor específico de 4,02 J g^{-1} °C^{-1}. Suponga también que la capacidad calorífica del vaso de poliestireno es 10 J °C^{-1} y calcule de nuevo el calor de neutralización.

26. El calor de neutralización de HCl(aq) y NaOH(aq) es −55,84 kJ/mol de H_2O producido. Si se añaden 50,00 mL de NaOH 1,05 M a 25,00 mL de HCl 1,86 M, estando ambas disoluciones inicialmente a 24,72 °C, ¿cuál será la temperatura final de la disolución? (Supóngase que no hay pérdidas de calor hacia el aire circundante y que la disolución obtenida en la reacción de neutralización tiene una densidad de 1,02 g/mL y un calor específico de 3,98 J g^{-1} °C^{-1}.

27. El soplete de acetileno, C_2H_2, se utiliza en soldadura. ¿Cuánto calor se produce (en kJ) a partir de 5,0 L de C_2H_2 ($d = 1{,}0967$ kg/m^3) mezclado con la cantidad estequiométrica de oxígeno que sea necesaria. La reacción de combustión es:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1299{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

28. El gas propano, C_3H_8, ($d = 1{,}83$ kg/m^3) se utiliza en la mayoría de las barbacoas de gas. ¿Qué volumen de propano (en L) se requiere para generar 273,8 kJ de calor? La reacción de combustión es:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2219{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Variaciones de entalpía y estados de la materia

29. ¿Qué masa de hielo puede fundirse con una cantidad de calor coincidente con la necesaria para elevar 50,0 °C, la temperatura de 3,50 mol de $H_2O(l)$? [$\Delta_{fus}H° = 6{,}01$ kJ/mol]

30. ¿Cuál será la temperatura final del agua de un recipiente aislado si se hacen pasar 5,00 g de vapor de agua, $H_2O(g)$, a 100,0 °C, a través de 100,0 g de agua a 25,0 °C? [$\Delta_{vap}H° = 40{,}6$ kJ/mol]

31. Una bola de rodamiento de acero inoxidable de 125 g (calor específico = 0,50 J g^{-1} °C^{-1}) a 525,0 °C se introduce en 75,0 mL de agua a 28,5 °C que están en un vaso de poliestireno abierto. La temperatura se eleva a 100,0 °C y el agua comienza a hervir. ¿Qué masa de agua se evapora mientras continua la ebullición? ($\Delta_{vap}H° = 40{,}6$ kJ/mol.)

32. Si la bola de rodamiento del Ejercicio 31 se arroja sobre un gran bloque de hielo a 0 °C, ¿qué masa de agua líquida se formará? ($\Delta_{fus}H° = 6{,}01$ kJ/mol.)

33. La entalpía de sublimación (sólido→gas) del hielo seco (CO_2) es $\Delta_{sub}H° = 571$ kJ/kg a −78,5 °C. Si se transfieren 125,0 J de calor a un bloque de hielo seco que está a −78,5 °C, ¿qué volumen de CO_2 gas se generará ($d = 1{,}98$ g/L)?

34. La entalpía de vaporización del $N_2(l)$ es 5,56 kJ/mol. ¿Cuánto calor (en J) se requiere para producir 1,0 L de $N_2(g)$ a 77,36 K y 1 atm?

Bombas calorimétricas

35. Cuando se quema una muestra en una bomba calorimétrica cede 5228 cal y se incrementa la temperatura del dispositivo calorimétrico en 4,39 °C. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro, expresada en kilojulios por grado Celsius.

36. Se queman por completo en una bomba calorimétrica las siguientes sustancias. El dispositivo calorimétrico tiene una capacidad calorífica de 5,136 kJ/°C. Calcule en cada caso la temperatura final, sabiendo que la temperatura inicial del agua es 22,43 °C.
(a) 0,3268 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4(s)$; calor de combustión = −1014,2 kcal/mol de cafeína.
(b) 1,35 mL de metil etil cetona, $C_4H_8O(l)$, $d = 0{,}805$ g/mL, calor de combustión = −2444 kcal/mol de metil etil cetona.

37. En una bomba calorimétrica se realiza un experimento con xilosa, $C_5H_{10}O_5(s)$, como sustancia combustible, obteniéndose los siguientes datos:
masa de xilosa quemada : 1,183 g
capacidad calorífica del calorímetro: 4,728 kJ/°C
temperatura inicial del calorímetro: 23,29 °C
temperatura final del calorímetro: 27,19 °C
(a) ¿Cuál es el calor de combustión de la xilosa, expresado en kilojulios por mol? **(b)** Escriba la ecuación química para la combustión completa de la xilosa, indicando el valor de ΔH en esta ecuación. (Suponga que para esta reacción $\Delta U \approx \Delta H$)

38. Un calorímetro de vaso de poliestireno contiene 100,0 mL de HCl 0,300 M a 20,3 °C. Cuando se añaden 1,82 g de Zn(s), la temperatura se eleva hasta 30,5 °C. ¿Cuál es el calor de reacción por mol de Zn? Haga las mismas suposiciones que en el Ejemplo 7.4 y supóngase que no se pierde calor por el $H_2(g)$ que se escapa.

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

39. Se añade una muestra de 0,75 g de KCl a 35,0 g de H_2O que están en un vaso de poliestireno y se agita hasta disolución. La temperatura de la disolución desciende desde 24,8 hasta 23,6 °C. **(a)** ¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico? **(b)** ¿Cuál es el calor de disolución del KCl expresado en kilojulios por mol?

40. El calor de disolución del acetato de potasio en agua es −15,3 kJ/mol de $KC_2H_3O_2$. Si se disuelven 0,136 moles de $KC_2H_3O_2$ en 525 mL de agua que está inicialmente a 25,1 °C, ¿cuál será la temperatura final de la disolución?

41. Una muestra de 1,620 g de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, se quema por completo en una bomba calorimétrica y se observa un aumento de temperatura de 8,44 °C. Si el calor de combustión del naftaleno es −5156 kJ/mol de $C_{10}H_8$, ¿cuál es la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica?

42. El ácido salicílico, $C_7H_6O_3$, ha sido propuesto como sustancia estándar en calorimetría. Su calor de combustión es $-3{,}023 \times 10^3$ kJ/mol de $C_7H_6O_3$. Determine la capacidad calorífica del conjunto de la bomba calorimétrica (es decir, recipiente, agua, agitador, termómetro, cables,...) a partir de los siguientes datos.

masa de ácido salicílico quemada:	1,201 g
temperatura inicial del calorímetro:	23,68 °C
temperatura final del calorímetro:	29,82 °C

43. *Veáse* el Ejemplo 7.3. Utilizando el calor de combustión de la sacarosa obtenido en este ejemplo, calcule la variación de temperatura (ΔT) que se produce al quemar 1,227 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en una bomba calorimétrica que tiene una capacidad calorífica de 3,87 kJ/°C.

44. Se quema en una bomba calorimétrica una muestra de 1,397 g de timol, $C_{10}H_{14}O(s)$, sustancia empleada como conservante y antiséptico. La temperatura aumenta 11,23 °C y la capacidad calorífica del calorímetro es 4,68 kJ/°C. ¿Cuál es

el calor de combustión del timol, expresado en kilojulios por mol de $C_{10}H_{14}O$?

45. Se añade una muestra de 5,0 g de NaCl a un vaso de poliestireno y la temperatura del agua aumenta 5,0 °C. El calor de disolución del NaCl es 3,76 kJ/mol. ¿ Cuál es la masa (en g) de H_2O en el vaso de poliestireno?

46. Se quiere determinar la pureza de un material sólido por calorimetría. Un anillo de oro (calor específico del oro puro = 0,1291 J g^{-1} $°C^{-1}$) cuya masa es 10,5 g se calienta hasta 78,3 °C, y se sumerge en 50,0 g de agua a 23,7 °C, en un calorímetro a presión constante. La temperatura final del agua es 31,0 °C, ¿se trata de una muestra de oro puro?

Trabajo de presión-volumen

47. Calcule la cantidad de trabajo correspondiente a la expansión de 3,5 L de un gas (ΔV) frente a una presión de 748 mmHg en las unidades **(a)** atmósferas litro (atm L): **(b)** julios (J); **(c)** calorías (cal).

48. Calcule la cantidad de trabajo, expresada en julios, correspondiente a una compresión de un gas desde 5,62 L a 3,37 L bajo una presión constante de 1,23 atm.

49. Se permite que una muestra de 1,00 g de Ne(g) a 1 atm de presión y 27°C se expanda en un recipiente de 2,50 L en el que se ha hecho el *vacío*. ¿Realiza trabajo el gas? Razone su respuesta.

50. El aire comprimido en los botes de aerosol puede utilizarse para eliminar el polvo de los equipos electrónicos. ¿Realiza trabajo el aire cuando escapa del bote?

51. ¿Se realiza trabajo en cada uno de los siguientes procesos si la reacción se lleva a cabo a presión constante en un recipiente abierto a la atmósfera?. En ese caso, ¿es trabajo realizado por el sistema reaccionante o sobre él? **(a)** neutralización de $Ba(OH)_2$(aq) por HCl(aq); **(b)** conversión de dióxido de nitrógeno gaseoso en tetróxido de dinitrógeno gaseoso; **(c)** descomposición de carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono gas.

52. ¿Se realiza trabajo en cada uno de los siguientes procesos si la reacción se lleva a cabo a presión constante en un recipiente abierto a la atmósfera. En caso afirmativo, ¿realiza trabajo el sistema reaccionante o se realiza trabajo sobre él? **(a)** reacción de los gases monóxido de nitrógeno y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno gaseoso; **(b)** precipitación de hidróxido de magnesio por reacción de disoluciones acuosas de NaOH y $MgCl_2$; **(c)** reacción de sulfato de cobre(II) y vapor de agua para formar sulfato de cobre(II) pentahidratado.

53. Si un sistema a la presión de 1,0 atm y 298 K, realiza un trabajo de 325 J, ¿cuál habrá sido la variación de volumen del sistema?

54. Se utiliza un cilindro provisto de un pistón móvil, que contiene 5,0 L de N_2(g), para elevar un objeto de 1,23 kg a una altura de 4,5 m, ¿cuánto trabajo (en J) realiza el gas?

Primer principio de la termodinámica

55. ¿Cuál es la variación de energía interna de un sistema si el sistema **(a)** absorbe un calor de 58 J y realiza un trabajo de 58 J? **(b)** absorbe un calor de 125 J y realiza un trabajo de 687 J? **(c)** cede un calor de 280 cal y se realiza sobre él un trabajo de 1,25 kJ?

56. ¿Cuál es la variación de energía interna de un sistema si los *alrededores* **(a)** le transfieren un calor de 235 J y realizan un trabajo de 128 J? sobre el sistema? **(b)** absorben un calor de 145 J del sistema y realiza un trabajo sobre el mismo de 98 J? **(c)** no intercambian calor pero el sistema realiza sobre ellos un trabajo de 1,07 kJ?

57. La energía interna de una determinada cantidad de un gas ideal depende solamente de su temperatura. Se permite que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante (expansión isotérmica). **(a)** ¿Realiza trabajo el gas? **(b)** ¿Intercambia calor el gas con los alrededores? **(c)** ¿Qué sucede con la temperatura del gas? **(d)** ¿Cuál es el valor de ΔU para el gas?

58. En un proceso *adiabático* el sistema está térmicamente aislado de sus alrededores, es decir, no hay intercambio de calor entre ambos. En la expansión adiabática de un gas ideal **(a)** ¿realiza trabajo el gas? **(b)** la energía interna del gas ¿aumenta, disminuye o permanece constante? **(c)** ¿qué sucede con la temperatura del gas?
(*Sugerencia: véase* el Ejercicio 57.)

59. Razone si será posible la siguiente observación. Un gas ideal se expande isotérmicamente realizando un trabajo que duplica al calor absorbido de los alrededores.
(*Sugerencia: véanse* los Ejercicios 57 y 58.)

60. Razone si será posible la siguiente observación. Un gas se comprime mientras absorbe calor de los alrededores.
(*Sugerencia: véanse* los Ejercicios 55 y 56.)

61. Existen otras formas de trabajo además del trabajo P-V. Por ejemplo, el trabajo eléctrico se define como el potencial × la variación de la carga, $w = \phi\, dq$. Si la carga de un sistema cambia de 10 C a 5 C en un potencial de 100 V, y se liberan 45 J de calor, ¿cuál es la variación de energía interna? (Obsérvese que 1 V = 1 J/C)

62. La elongación de un hilo es otra forma de trabajo, definida como la tensión × la variación de la longitud, $w = f\,\Delta l$. Un segmento de ADN tiene una tensión aproximada de 10 pN. ¿Cuál es la variación de energía interna por el estiramiento adiabático de 10 pm del ADN?

Relación entre ΔH y ΔU

63. Una de las siguientes expresiones del calor de una reacción química es cierta, *independientemente de cómo se realice la reacción*. ¿Cuál es la expresión correcta? Razone su respuesta. **(a)** q_V; **(b)** q_P; **(c)** $\Delta U - w$; **(d)** ΔU; **(e)** ΔH.

64. Determine si ΔH es menor, mayor o igual que ΔU para las siguientes reacciones. Recuerde que «mayor que» significa más positivo o menos negativo y «menor que» significa menos positivo o más negativo. Supóngase que el único cambio de volumen importante durante una reacción a presión constante es el correspondiente a las cantidades de gases.
(a) Combustión completa de un mol de 1-butanol líquido.
(b) Combustión completa de un mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$(s)
(c) Descomposición de nitrato de amonio sólido para dar agua líquida y monóxido de dinitrógeno gaseoso.

65. El calor de combustión del 2-propanol a 298,15 K, determinado en una bomba calorimétrica, es −33,41 kJ/g. Determine los valores de: **(a)** ΔU y **(b)** ΔH para la combustión de un mol de 2-propanol.

66. Escriba una ecuación para representar la combustión del timol descrita en el Ejercicio 44. Incluya en esta ecuación los valores de ΔU y ΔH.

Ley de Hess

67. La entalpía de formación estándar del $NH_3(g)$ es −46,11 kJ/mol. Determine $\Delta H°$ para la siguiente reacción:

$$\frac{2}{3}NH_3(g) \longrightarrow \frac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° =$$

68. Utilice la ley de Hess para determinar $\Delta H°$ de la reacción

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

a partir de los siguientes datos

$$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}54\ \text{kJ/mol}$$

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}51\ \text{kJ/mol}$$

69. Utilice la ley de Hess para determinar $\Delta H°$ de la reacción

$$C_3H_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$$

a partir de los siguientes datos

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ/mol}$$

$$C_3H_4(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1937\ \text{kJ/mol}$$

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2219{,}1\ \text{kJ/mol}$$

70. Dada la siguiente información

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H_1°$$

$$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(l) \qquad \Delta H_2°$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_3°$$

Determine $\Delta H°$ en función de $\Delta H_1°$, $\Delta H_2°$ y $\Delta H_3°$, para la siguiente reacción,

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H° = ?$$

71. Determine $\Delta H°$ para la reacción

$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(l)$, sabiendo que

$$4\,HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -202{,}4\ \text{kJ/mol}$$

$$2\,HCl(g) + C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -318{,}7\ \text{kJ/mol}$$

72. Determine $\Delta H°$ para la reacción siguiente, a partir de los datos dados a continuación.

$$N_2H_4(l) + 2\,H_2O_2(l) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -622{,}2\ \text{kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ/mol}$$

$$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(l) \qquad \Delta H° = -187{,}8\ \text{kJ/mol}$$

73. El sustituto de gas natural (SGN) es una mezcla de gases que contiene $CH_4(g)$ y que puede utilizarse como combustible. Una reacción para obtener esta mezcla es

$$4\,CO(g) + 8\,H_2(g) \longrightarrow 3\,CH_4(g) + CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = ?$$

Utilizando los datos adecuados de entre los que se dan a continuación, calcule $\Delta H°$ para esta reacción del SGN.

$$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}5\ \text{kJ/mol}$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283{,}0\ \text{kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ \text{kJ/mol}$$

$$C(\text{grafito}) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H° = -74{,}81\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890{,}3\ \text{kJ/mol}$$

74. El tetracloruro de carbono, CCl_4, es un importante disolvente comercial que se prepara mediante la reacción entre $Cl_2(g)$ y un compuesto del carbono. Determine $\Delta H°$ para la reacción

$$CS_2(l) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + S_2Cl_2(l),$$

Seleccione los datos adecuados de entre los que se dan a continuación.

$$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g) \qquad \Delta H° = -1077\ \text{kJ/mol}$$

$$2S(s) + Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(l) \qquad \Delta H° = -58{,}2\ \text{kJ/mol}$$

$$C(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) \qquad \Delta H° = -135{,}4\ \text{kJ/mol}$$

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H° = -296{,}8\ \text{kJ/mol}$$

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow SO_2Cl_2(l) \qquad \Delta H° = +97{,}3\ \text{kJ/mol}$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}5\ \text{kJ/mol}$$

$$CCl_4(l) + O_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) + Cl_2O(g) \qquad \Delta H° = -5{,}2\ \text{kJ/mol}$$

75. Utilice la ley de Hess y los siguientes datos,

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -802\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_4(g) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) + 2\,H_2(g) \qquad \Delta H° = +247\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H° = +206\ \text{kJ/mol}$$

para calcular $\Delta H°$ de la siguiente reacción, que es muy utilizada para producir gas hidrógeno.

$$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2(g)$$

76. Los calores de combustión estándar ($\Delta H°$) del 1,3-butadieno $C_4H_6(g)$; butano $C_4H_{10}(g)$ e hidrógeno $H_2(g)$, son −2540,2; −2877,6 y −285,8 kJ/mol, respectivamente. Utilice estos datos para calcular el calor de la hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

$$C_4H_6(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_4H_{10}(g) \qquad \Delta H° = ?$$

(*Sugerencia:* escriba las ecuaciones para las reacciones de combustión. En todas ellas los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.)

77. Durante la glicólisis, una molécula de glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, se convierte en dos moléculas de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH(g)$. Dadas las reacciones de combustión de la glucosa y del ácido láctico, determine la entalpía estándar de la glucólisis.

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2808\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_3CH(OH)COOH(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1344\ \text{kJ/mol}$$

78. La entalpía estándar de la fermentación de la glucosa a etanol, es:

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2\,CH_3CH_2OH(l) + 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = -72\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Utilice la entalpía de combustión estándar de la glucosa para calcular la entalpía de combustión estándar del etanol.

Entalpías de formación estándar

79. Utilice las entalpías de formación estándar de la Tabla 7.2 y la Ecuación (7.21) para determinar la variación de entalpía estándar de las siguientes reacciones:

(a) $C_3H_8(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + CH_4(g)$;

(b) $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$,

80. Utilice las entalpías de formación estándar de las Tablas 7.2 y 7.3 y la Ecuación (7.21) para determinar la variación de entalpía estándar de la siguiente reacción:

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g).$$

81. Utilice la información dada a continuación, los datos del Apéndice D y la Ecuación (7.21) para calcular la entalpía de formación estándar del ZnS(s).

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad \Delta H° = -878{,}2\ \text{kJ/mol}$$

82. Utilice los datos de la Figura 7.8 y la información de la sección 3-7 para establecer una posible relación entre la estructura molecular de los hidrocarburos y sus entalpías de formación estándar.

83. Utilice las entalpías de formación estándar de la Tabla 7.2 para determinar la variación de entalpía a 25 °C, de la reacción:

$$2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,HCl(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

84. Utilice los datos del Apéndice D para calcular la variación de entalpía estándar a 25 °C, de la reacción:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

85. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para determinar el calor de combustión estándar de $C_2H_5OH(l)$ cuando los reactivos y los productos se mantienen a 25 °C y 1 bar.

86. Utilice los datos de la Tabla 7.2, y el dato $\Delta H° = -3509$ kJ/mol, para la combustión completa del pentano, $C_5H_{12}(l)$, para calcular $\Delta H°$ para la síntesis de 1 mol de $C_5H_{12}(l)$ a partir de CO(g) y $H_2(g)$.

$$5\,CO(g) + 11\,H_2(g) \longrightarrow C_5H_{12}(l) + 5\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = ?$$

87. Utilice los datos de la Tabla 7.2 y $\Delta H°$ de la siguiente reacción para determinar la entalpía de formación estándar del $CCl_4(g)$ a 25 °C y 1 bar.

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + 4\,HCl(g) \qquad \Delta H° = -397{,}3\ \text{kJ/mol}$$

88. Utilice los datos de la Tabla 7.2 y $\Delta H°$ de la siguiente reacción para determinar la entalpía de formación estándar del hexano, $C_6H_{14}(l)$ a 25 °C y 1 bar.

$$2\,C_6H_{14}(l) + 19\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 14\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -8326\ \text{kJ/mol}$$

89. Utilice los datos de la Tabla 7.3 y del Apéndice D para determinar la variación de entalpía estándar de la siguiente reacción:

$$Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) \qquad \Delta H° = ?$$

90. Utilice los datos de la Tabla 7.3 y del Apéndice D para determinar la variación de entalpía estándar de la siguiente reacción:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = ?$$

91. La descomposición de la piedra caliza, $CaCO_3(s)$, en cal, CaO(s) y $CO_2(g)$ se lleva a cabo en un horno de gas. Utilice los datos del Apéndice D para determinar cuánto calor es necesario para descomponer $1{,}35 \times 10^3$ kg de $CaCO_3(s)$. (Supóngase que los calores de reacción son los mismos que a 25 °C y 1 bar).

92. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular el volumen de butano, $C_4H_{10}(g)$, medido a 24,6 °C y 756 mmHg, que hace falta quemar para obtener un calor de $5{,}00 \times 10^4$ kJ.

93. Las hormigas segregan ácido fórmico (HCOOH) cuando muerden. Utilice los datos de la Tabla 7.2 y la entalpía combustión estándar del ácido fórmico ($\Delta H° = -255$ kJ/mol) para calcular la entalpía de formación estándar del ácido fórmico.

94. Calcule la entalpía de combustión del ácido láctico utilizando los datos de la Tabla 7.2 y la entalpía de formación estándar del ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH(s)$: $\Delta_f H° = -694{,}0$ kJ/mol.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

95. Una unidad térmica británica (Btu) se define como la cantidad de calor necesaria para modificar 1 °F la temperatura de 1 lb de agua. Suponga que el calor específico del agua es independiente de la temperatura. ¿Cuánto calor hace falta para aumentar la temperatura del agua que hay en un depósito de 40 gal desde 48 a 145 °F **(a)** en Btu; **(b)** en kcal; **(c)** en kJ?

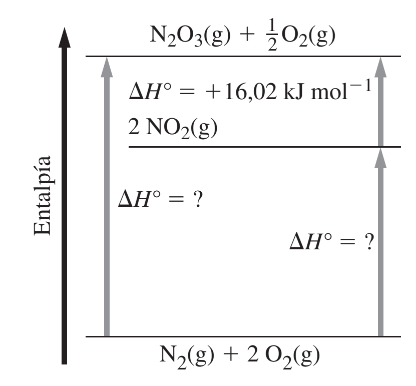
96. Se arroja una esfera de 7,26 kg (como las utilizadas en el deporte de lanzamiento de peso) desde lo alto de un edificio de 168 m de altura. ¿Cuál será el máximo incremento de temperatura que experimentará la esfera? Supóngase para la esfera un calor específico de 0,47 J g^{-1} °C^{-1}. ¿Por qué el incremento de temperatura medido será probablemente menor del valor calculado?

97. En las bombas calorimétricas existe la alternativa de establecer la capacidad calorífica del calorímetro, *excluyendo* el agua que contiene. Se calculan separadamente el calor absorbido por el agua y por el resto del calorímetro y después se suman. Una bomba calorimétrica conteniendo 983,5 g de agua se calibra mediante la combustión de 1,354 g de antraceno. La temperatura del calorímetro se eleva de 24,87 a 35,63 °C. Cuando se queman en la misma bomba 1,053 g de ácido cítrico pero conteniendo 968,6 g de agua, la temperatura aumenta de 25,01 a 27,19 °C. El calor de combustión del antraceno, $C_{14}H_{10}(s)$, es −7067 kJ/mol. ¿Cuál es el calor de combustión del ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, expresado en kilojulios por mol?

98. El método del Ejercicio 97 se utiliza en algunos experimentos con bombas calorimétricas. Se quema en exceso de $O_2(g)$ una muestra de 1,148 g de ácido benzoico en una bomba que está inmersa en 1181 g de agua. La temperatura del agua se eleva de 24,96 a 30,25 °C. El calor de combustión del ácido benzoico es −26,42 kJ/g. En otro experimento se quema en la misma bomba calorimétrica una muestra de carbón en polvo de 0,895 g. La temperatura de 1162 g de agua se eleva de 24,98 a 29,81 °C. ¿Cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg) de este carbón deben quemarse para liberar un calor de $2,15 \times 10^9$ kJ?

99. Una tabla da dos valores distintos del calor de combustión del hidrógeno: 33,88 kcal/g de H_2 si se forma $H_2O(l)$ y 28,67 kcal/g de H_2 si se forma $H_2O(g)$. Explique por qué son distintos estos dos valores e indique qué propiedad representa esta diferencia. Diseñe un procedimiento para verificar sus conclusiones.

100. Determine los valores de $\Delta H°$ que faltan en el siguiente diagrama.



101. Un gas natural tiene la siguiente composición en moles: 83,0 por ciento de CH_4, 11,2 por ciento de C_2H_6 y 5,8 por ciento de C_3H_8. Una muestra de 385 L de este gas, medida a 22,6 °C y 739 mmHg, se quema a presión constante y en exceso de oxígeno. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se libera en la reacción de combustión?

102. La reacción neta en un proceso de gasificación de un carbón es:

$$2\,C\ (\text{grafito}) + 2\,H_2O\ g \longrightarrow CH_4\ g + CO_2\ g$$

Demuestre que esta ecuación neta puede establecerse combinando adecuadamente las ecuaciones de la Sección 7.9.

103. ¿Cuál de los siguientes gases tiene mayor valor como combustible, por litro, medido en condiciones estándar? Es decir, ¿Cuál tiene un mayor calor de combustión? (*Sugerencia:* los únicos gases combustibles son CH_4, C_3H_8, CO y H_2.)
(a) gas de carbón (composición en volumen): 49,7 por ciento de H_2; 29,9 por ciento de CH_4; 8,2 por ciento de N_2; 6,9 por ciento de CO; 3,1 por ciento de C_3H_8; 1,7 por ciento de CO_2 y 0,5 por ciento de O_2.
(b) gas obtenido por fermentación de residuos sólidos (composición en volumen): 66,0 por ciento de CH_4; 30,0 por ciento de CO_2 y 4,0 por ciento de N_2.

104. Se llama calorímetro de hielo a un calorímetro que mide calores de reacción exotérmicos estableciendo la cantidad de hielo que se funde. Considere que 0,100 L de gas metano, a 25,0 °C y 744 mmHg, arden completamente a presión constante y en un exceso de aire. El calor liberado se utiliza para fundir 9,53 g de hielo a 0°C. ($\Delta_{fus}H° = 6,01$ kJ/mol.)
(a) Escriba una ecuación para la combustión completa de CH_4 y demuestre que en este caso la combustión es incompleta.
(b) Suponga que en la combustión incompleta de CH_4 se produce CO(g) y represente la combustión lo mejor que pueda a través de una sola ecuación con valores enteros pequeños de los coeficientes. Otro producto de la combustión es $H_2O(l)$.

105. Considere la reacción

$$C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1410,9\ \text{kJ/mol}$$

Si se obtuviese H_2O en estado gaseoso en vez de líquido, **(a)** ¿el calor de reacción sería mayor (más negativo) o menor (menos negativo) que el que se indica en la ecuación? **(b)** Razone su respuesta. **(c)** Ahora calcule el valor de $\Delta H°$ en el caso del apartado **(a)**.

106. Parte del butano, $C_4H_{10}(g)$, contenido en una botella de gases de 200,0 L a 26,0 °C se extrae y se quema a presión constante en exceso de aire. Como resultado, la presión del gas en la botella se reduce de 2,35 atm a 1,10 atm. El calor liberado se utiliza para elevar la temperatura de 132,5 L de agua de 26,0 a 62,2 °C. Suponga que los productos de la combustión son exclusivamente $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$; y determine el rendimiento de este calentador de agua. (Es decir, el porcentaje del calor de combustión absorbido por el agua.)

107. En el metabolismo de la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, se obtienen $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ como productos. El calor liberado en el proceso se transforma en trabajo útil con un rendimiento del 70 por ciento. Calcule la masa de glucosa metabolizada por una persona de 58,0 kg que sube a una

montaña de 1450 m. Supóngase que el trabajo realizado al subir es aproximadamente cuatro veces el necesario para simplemente elevar 58,0 kg a 1450 m de altura. $\Delta_f H^\circ[C_6H_{12}O_6(s)] = -1273{,}3$ kJ/mol.

108. Los hidrocarburos llamados alcanos tienen la fórmula C_nH_{2n+2}. Las entalpías de formación de los alcanos decrecen (se hacen más negativas) al aumentar el número de átomos de C. Comenzando con el butano, $C_4H_{10}(g)$, por cada grupo CH_2 adicional en la fórmula, la entalpía de formación, $\Delta_f H^\circ$, cambia en −21 kJ/mol. Utilice este hecho y los datos de la Tabla 7.2 para estimar el calor de combustión del heptano, $C_7H_{16}(l)$.

109. Una muestra de 1,00 L de un gas natural, medida en condiciones estándar, se quema por completo, liberándose un calor de 43,6 kJ. Si el gas es una mezcla de $CH_4(g)$ y $C_2H_6(g)$, ¿cuál es su composición porcentual *en volumen*?

110. En un manual aparecen muchos valores para la entalpía de formación estándar del H_2SO_4. Por ejemplo, para $H_2SO_4(l)$ puro $\Delta_f H^\circ = -814{,}0$ kJ/mol; para una disolución con 1 mol de H_2O, por mol de H_2SO_4, −841,8; con 10 mol de H_2O, −880,5; con 50 mol de H_2O, −886,8; con 100 mol de H_2O, −887,7; con 500 mol de H_2O, −890,5; con 1000 mol de H_2O, −892,3; con 10 000 mol de H_2O, −900,8; con 100 000 mol de H_2O, −907,3;

(a) Explique por qué estos valores no son coincidentes.

(b) El valor de $\Delta_f H^\circ[H_2SO_4(aq)]$ en una disolución infinitamente diluida es −909,3 kJ/mol. ¿Qué datos de este capítulo se pueden citar para confirmar este valor? Razone su respuesta.

(c) Si se preparan 500,0 mL de disolución 1,00 M de $H_2SO_4(aq)$ a partir de $H_2SO_4(l)$ puro, ¿qué variación de temperatura se observará aproximadamente? (Supóngase que el $H_2SO_4(l)$ y el $H_2O(l)$ están a la misma temperatura inicial y que el calor específico del $H_2SO_4(aq)$ es aproximadamente 4,2 J g^{-1} °C^{-1}.)

111. *Véase* la discusión sobre la gasificación del carbón (página 278) y demuéstrese que la reacción de *metanación* puede suministrar parte del calor necesario para la reacción de gasificación (Ecuación 7.24). Este hecho contribuye al éxito de los procesos actuales para producir *gas natural sintético* (SNG).

112. Una muestra de 1,103 g de un compuesto gaseoso formado por carbono, oxígeno e hidrógeno que ocupa un volumen de 582 mL a 765,5 Torr y 25,00 °C, se quema en exceso de $O_2(g)$ en una bomba calorimétrica. Los productos de la combustión son 2,108 g de $CO_2(g)$, 1,294 g de $H_2O(l)$ y calor suficiente para elevar la temperatura del dispositivo calorimétrico de 25,00 a 31,94 °C. La capacidad calorífica del calorímetro es 5,015 kJ/°C. Escriba una ecuación para la reacción de combustión e indique el valor de ΔH° para esta reacción a 25,00 °C.

113. La determinación del tiempo necesario para cocinar alimentos en un horno de microondas depende de varios factores, siendo uno de ellos el calor específico. Calcule el tiempo aproximado que se necesita para calentar 250 mL de caldo de pollo desde 4 °C (una temperatura habitual en un frigorífico) hasta 50 °C en un horno de microondas de 700 W. Suponga que la densidad del caldo de pollo es aproximadamente 1 g/mL y su calor específico es aproximadamente 4,2 J g^{-1} °C^{-1}.

114. Supóngase un dispositivo similar al de la Figura 7.8, pero con dos masas diferentes, en lugar de dos masas iguales. Una masa es un cilindro de acero de 10,00 cm de diámetro y 25 cm de largo, la otra masa genera una presión en el gas de 745 Torr. La temperatura del gas en el cilindro donde se produce la expansión es 25,0 °C. El pistón que sujeta al gas tiene un diámetro de 12,00 cm, y la altura del pistón sobre la base del cilindro donde se expande el gas es 8,10 cm. La densidad del acero es 7,75 g/cm^3. ¿Qué trabajo se realiza cuando repentinamente se elimina el cilindro de acero de encima del pistón?

115. Al calentar suavemente un mol de carbonato de sodio decahidratado (sosa de lavar) se absorben 155,3 kJ de calor y se forma vapor de agua y carbonato de sodio heptahidratado. Si se calienta más fuertemente, el carbonato heptahidratado absorbe 320,1 kJ de calor perdiéndose más vapor de agua para dar el carbonato monohidratado. Si se continúa calentando se absorben 57,3 kJ y se obtiene la sal anhidra (ceniza de sosa). Calcule ΔH para la conversión de un mol sosa de lavar en ceniza de sosa. Estime ΔU de este proceso. ¿Por qué el valor de ΔU es solo una estimación?

116. La oxidación del $NH_3(g)$ a $NO(g)$ en el proceso Ostwald se debe controlar muy cuidadosamente en temperatura, presión y tiempo de contacto con el catalizador. Esto es debido a que la oxidación del $NH_3(g)$ puede conducir a cualquiera de los siguientes productos: $N_2(g)$, $N_2O(g)$, $NO(g)$ y $NO_2(g)$, según las condiciones. Demuestre que la oxidación del $NH_3(g)$ a $N_2(g)$ es la más exotérmica de las cuatro posibles reacciones.

117. En el apartado ¿Está preguntándose …? 7.1, se discute la variación de la entalpía con la temperatura y se introduce la ecuación: q_P = capacidad calorífica × cambio de temperatura = $C_P \times \Delta T$, para demostrar cómo cambia la entalpía con la temperatura en un proceso a presión constante. En rigor, la capacidad calorífica de una sustancia a presión constante, es la pendiente de la línea que representa la variación de la entalpía (H) con la temperatura, es decir:

$$C_P = \frac{dH}{dT} \qquad \text{(a presión constante)}$$

donde, C_P es la capacidad calorífica de la sustancia en cuestión. La capacidad calorífica es una magnitud extensiva y normalmente se expresa en términos molares, $C_{P,m}$, que es la capacidad calorífica de un mol de sustancia; una propiedad intensiva. La capacidad calorífica a presión constante se utiliza para estimar la variación de entalpía debida a un cambio de temperatura,

$$dH = C_P\, dT \qquad \text{(a presión constante)}$$

Para calcular la variación de entalpía producida por un cambio de temperatura, de T_1 a T_2, se escribe:

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT$$

Si se supone que C_P es independiente de la temperatura, obtenemos la Ecuación (7.5)

$$\Delta H = C_P \times \Delta T$$

Por otra parte, es fácil encontrar la capacidad calorífica escrita en función de la temperatura; una expresión empírica adecuada es:

$$C_{P,\mathrm{m}} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

¿Cuál es la variación de entalpía molar del N_2 cuando se calienta desde 25,0 °C hasta 100 °C? La capacidad calorífica molar del N_2 viene dada por:

$$C_{P,\mathrm{m}} = 28{,}58 + 3{,}77 \times 10^{-3}\,T - \frac{0.5 \times 10^5}{T^2}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

118. ¿Cuánto calor se requiere para convertir 10,0 g de hielo a −5,0 °C en vapor a 100,0 °C? La dependencia con la temperatura del calor específico del hielo, a presión constante es: $C_p(T)/(\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}) = 1{,}0187T - 1{,}49 \times 10^{-2}$. La dependencia con la temperatura del calor específico del agua, a presión constante es:

$$C_p(T)/(\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}) = -1{,}0 \times 10^{-7}T^3 + 1{,}0 \times 10^{-4}T^2 - 3{,}92 \times 10^{-2}T + 8{,}7854$$

119. La entalpía de formación estándar del H_2O gaseosa a 298,15 K es −241,82 kJ/mol. Utilizando las ideas de la Figura 7.16, estime su valor a 100,0 °C, dados los siguientes valores de la capacidad calorífica molar a presión constante: $H_2O(g)$: 33,58 J K^{-1} mol^{-1}; $H_2(g)$: 28,84 J K^{-1} mol^{-1}; $O_2(g)$: 29,37 J K^{-1} mol^{-1}. Supóngase que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

Problemas de seminario

120. James Joule publicó su trabajo final sobre el primer principio de la termodinámica en 1850, en él establecía que «para obtener la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua 1 °F se requiere utilizar la fuerza mecánica representada por la caída de 772 libras desde una altura de un pie». Confirme la validez de esta afirmación relacionándola con la información dada en este libro.

121. Basándose en medidas de calores específicos, Pierre Dulong y Alexis Petit propusieron en 1818 que el calor específico de un elemento es inversamente proporcional a su peso atómico (masa atómica). Así, midiendo el calor específico de un nuevo elemento, podría establecerse fácilmente su peso atómico.
(a) Utilice datos de la Tabla 7.1 y de la contracubierta delantera para dibujar una *línea recta* que relacione la masa atómica y el calor específico. Obtenga la ecuación de esta línea recta.
(b) Utilice el valor experimental del calor específico 0,23 J g^{-1} $°C^{-1}$ y la ecuación obtenida en el apartado **(a)** para obtener un valor aproximado de la masa atómica del cadmio, elemento descubierto en 1817.
(c) Para elevar 15 °C la temperatura de 75,0 g de cierto metal se necesitó un calor de 450 J. ¿De qué metal se trata?

122. Podemos utilizar el calor liberado en una reacción de neutralización para establecer la estequiometría de la reacción. Los datos de la siguiente tabla son para la reacción de NaOH 1,00 M con ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, 1,00 M, en un volumen total de disolución de 60,0 mL.

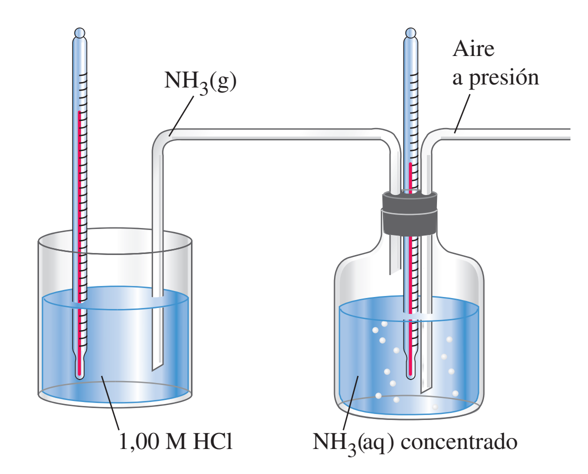
mL de NaOH 1,00 M usados	mL de ácido cítrico 1,00 M usados	ΔT, °C
20,0	40,0	4,7
30,0	30,0	6,3
40,0	20,0	8,2
50,0	10,0	6,7
55,0	5,0	2,7

(a) Represente ΔT frente a mL de NaOH 1,00 M e identifique las proporciones estequiométricas exactas de NaOH y ácido cítrico en el punto de equivalencia de la reacción de neutralización.
(b) ¿Por qué la variación de temperatura en la neutralización es máxima cuando los reactivos están en sus proporciones estequiométricas exactas? Es decir, ¿por qué no se puede alcanzar esta variación de temperatura máxima cuando se utiliza un exceso de uno de los reactivos para asegurarse que la reacción ha sido completa?
(c) Escriba una fórmula para el ácido cítrico que refleje con más precisión sus propiedades de ácido. A continuación escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción de neutralización.

123. En un experimento de demostración de la ley de Hess para estudiantes se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción

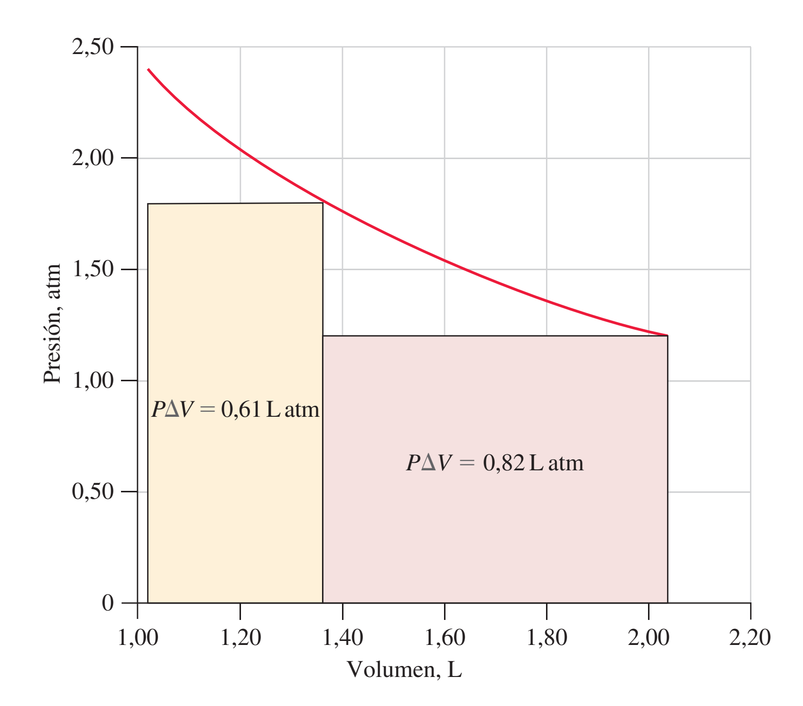
$$NH_3(\text{conc aq}) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

Primero se añadieron en un calorímetro 8,00 mL de $NH_3(aq)$ concentrado a 100,0 mL de HCl 1,00 M. (El $NH_3(aq)$ estaba ligeramente en exceso.) Los reactivos estaban inicialmente a 23,8 °C y la temperatura final después de la neutralización fue 35,8 °C. En otro experimento, que se muestra parcialmente en el dibujo, se burbujeó aire a través de 100,0 mL de $NH_3(aq)$ concentrado, desplazando el $NH_3(g)$. El $NH_3(g)$ se neutralizó en 100,0 mL de HCl 1,00 M. La temperatura de $NH_3(aq)$ concentrado descendió de 19,3 a 13,2 °C. Al mismo tiempo, la temperatura de HCl 1,00 M se elevó de 23,8 a 42,9 °C, al neutralizarse con $NH_3(g)$. Supóngase que todas las disoluciones tienen densidades 1,00 g/mL y calores específicos de 4,18 J g^{-1} $°C^{-1}$.
(a) Escriba las dos ecuaciones y obtenga los valores de ΔH para los procesos del segundo experimento. Demuestre que la suma de las dos ecuaciones es la misma ecuación que la de la reacción del primer experimento.
(b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental, ΔH para la reacción neta tiene el mismo valor en los dos experimentos, confirmándose por consiguiente la ley de Hess.



124. Cuando se calienta un gas ideal, la variación de energía interna se debe solamente al aumento de la energía cinética traslacional media de las moléculas del gas. Por tanto, existe una relación sencilla entre ΔU del gas y la variación de temperatura producida. Obtenga esta relación con la ayuda de los conceptos de la teoría cinético-molecular de los gases del Capítulo 6. A continuación, obtenga valores numéricos (en $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) para las siguientes capacidades caloríficas molares:
(a) La capacidad calorífica de un mol de gas en condiciones de volumen constante, C_V.
(b) La capacidad calorífica de un mol de gas en condiciones de presión constante, C_P.

125. *Véase* el Ejemplo 7.5 sobre el trabajo realizado en la expansión de 0,100 mol de He a 298 K en una sola etapa desde 2,40 a 1,20 atm. Considere también la expansión en dos etapas (2,40 atm → 1,80 atm → 1,20 atm) descrita al final de la Sección 7.5 (véase la Figura 7.11).
(a) Determine el trabajo total que se realizaría si el He se expandiese en una serie de etapas a intervalos de 0,10 atm desde 2,40 hasta 1,20 atm.
(b) Represente el trabajo total realizado sobre el gráfico que se muestra a continuación, en el que están representados los trabajos correspondientes a las expansiones primera y segunda del proceso en dos etapas (rectángulos coloreados).
(c) Demuestre que el trabajo máximo se obtendría al llevar a cabo la expansión en un número infinito de etapas. Para ello, exprese cada trabajo infinitesimal por la expresión $dw = P\ dV$ y utilice el cálculo integral (integración) para sumar estos trabajos. Supóngase comportamiento de gas ideal.
(d) Imagine el proceso inverso, es decir , la compresión del He desde 1,20 atm a 2,40 atm. ¿Cuáles son las cantidades de trabajo máxima y mínima necesarias para esta compresión? Razone su respuesta.
(e) En la compresión isoterma descrita en el apartado **(d)**, ¿cuál es la variación de energía interna suponiendo comportamiento de gas ideal? ¿Cuál es el valor de q?
(f) Utilice la fórmula del trabajo obtenida en el apartado **(c)** para escribir una expresión de q/T. ¿Es una función de estado esta nueva función? Razone su respuesta.



126. Observe los calores específicos de varios elementos y represente el producto del calor específico por la masa atómica, en función de la masa atómica. Basándose en este gráfico, desarrolle una hipótesis para explicar los datos. ¿Cómo comprobaría la hipótesis?

Ejercicios de autoevaluación

127. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** ΔH; **(b)** $P\Delta V$; **(c)** $\Delta_f H^o$; **(d)** estado estándar; **(e)** combustible fósil.

128. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** ley de la conservación de la energía; **(b)** bomba calorimétrica; **(c)** función de estado; **(d)** diagrama entálpico; **(e)** ley de Hess.

129. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** sistema y alrededores; **(b)** calor y trabajo; **(c)** calor específico y capacidad calorífica; **(d)** proceso exotérmico y endotérmico; **(e)** proceso a volumen constante y proceso a presión constante.

130. Se anotan los incrementos de temperatura de 225 mL de agua a 25 °C contenidos en un vaso de poliestireno cuando se sumerge una pieza de metal de 125 g, a 75 °C. Con la tabla 7.1 delante, ¿a qué metal le corresponderá el mayor incremento de temperatura? **(a)** plomo; **(b)** aluminio; **(c)** hierro; **(d)** cobre.

131. La posible temperatura final cuando se mezclan 75,0 ml de agua a 80,0 °C y 100,0 mL de agua a 20,0 °C, es: **(a)** 28 °C; **(b)** 40 °C; **(c)** 46 °C; **(d)** 50 °C.

132. Para una transformación de un sistema que cede 100 J de calor: $\Delta U = 100$ J; **(a)** no realiza trabajo; **(b)** realiza 200 J de trabajo; **(c)** recibe 100 J de trabajo; **(d)** recibe 200 J de trabajo.

133. El calor de disolución del NaOH(s) en agua es −41,6 kJ/mol de NaOH. Cuando el NaOH(s) se disuelve en agua la temperatura de la disolución: **(a)** aumenta; **(b)** disminuye; **(c)** permanece constante; **(d)** aumenta o disminuye dependiendo de la cantidad de NaOH disuelta.

134. La entalpía molar de formación estándar del CO_2(g) es igual a: **(a)** 0; **(b)** al calor de combustión estándar de 1 mol de grafito; **(c)** la suma de las entalpías molares de formación estándar de CO(g) y O_2(g); **(d)** el calor de combustión estándar de 1 mol de CO(g).

135. ¿Qué dos de las siguientes afirmaciones son falsas? **(a)** $q_V = q_P$ para la reacción $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$; **(b)** $\Delta H > 0$ para una reacción endotérmica; **(c)** por convenio, la forma más estable de un elemento se escoge como forma de referencia y se le asigna el valor $\Delta_f H^o = 0$; **(d)** ΔU y ΔH para una reacción nunca pueden tener el mismo valor; **(e)** $\Delta H < 0$ para la reacción de neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte.

136. Cuando se sumerge una pieza de hierro de 1,22 kg que está a 126,5 °C en 981 g de agua a 22,1 °C, la temperatura se eleva hasta 33,4 °C. ¿Cuál sería la temperatura final si esta misma pieza de hierro a 99,8 °C se sumerge en 325 mL de glicerina, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$(l), a 26,2 °C? Para la glicerina: $d = 1{,}26$ g/mL; $C_P = 219\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

137. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones que tienen las siguientes variaciones de entalpía estándar.

(a) $\Delta_f H^o[N_2O(g)] = +\ 82{,}05$ kJ/mol
(b) $\Delta_f H^o[SO_2Cl_2(l)] = -\ 394{,}1$ kJ/mol
(c) $\Delta_c H^o[CH_3CH_2COOH(l)] = -1527$ kJ/mol

138. Los calores de combustión estándar del C(grafito) y del CO(g) son: −393,5 y −283 kJ/mol, respectivamente. Utilice estos datos y el de la siguiente reacción:

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) \qquad \Delta H° = -108\ kJ/mol$$

para calcular la entalpía de formación estándar del $COCl_2$(g).

139. ¿Puede un compuesto químico tener una entalpía de formación estándar igual a cero? En caso afirmativo, ¿es frecuente que eso ocurra? Justifique su respuesta.

140. ¿Es posible que una reacción tenga $\Delta U < 0$ y $\Delta H > 0$? Justifique su respuesta.

141. Utilice los principios de este capítulo para explicar por qué los *chefs* profesionales prefieren cocinar con gas antes que con placas eléctricas.

142. Se ponen en contacto agua caliente y una pieza de metal fría, en el interior de un recipiente aislado. Cuando la temperatura final del metal y del agua se igualan, la variación total de energía en el proceso es: **(a)** cero; **(b)** negativa; **(c)** positiva; **(d)** no se da suficiente información.

143. Un recipiente de cerámica que contiene agua a 25 °C, se coloca a la sombra un día en el que la temperatura es 30 °C. La parte exterior del recipiente de cerámica se mantiene húmeda. ¿Qué le ocurre a la temperatura del agua en el interior del recipiente? **(a)** aumenta; **(b)** disminuye; **(c)** se mantiene igual.

144. Construya un mapa conceptual recogiendo las ideas basadas en el primer principio de la termodinámica.

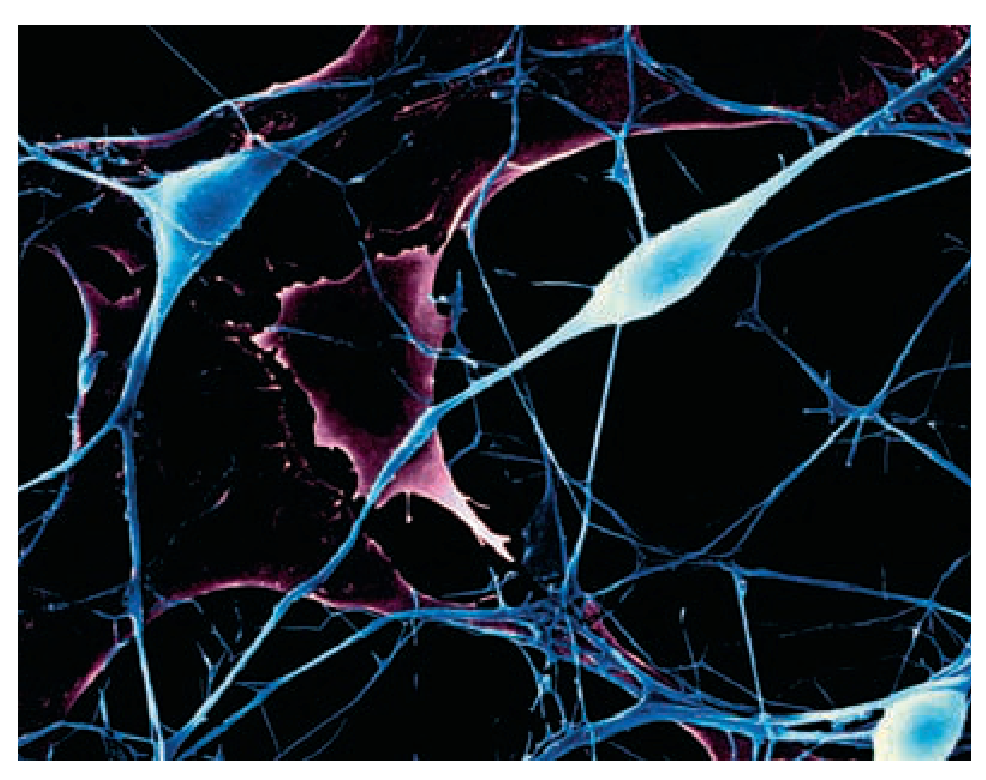
145. Construya un mapa conceptual para mostrar las aplicaciones de la entalpía en las reacciones químicas.

146. Construya un mapa conceptual para mostrar las relaciones entre las magnitudes termodinámicas que dependen del camino recorrido y las que no dependen.

8

Los electrones en los átomos

CONTENIDO



Esta imagen de dos neuronas (objetos grises) se obtiene mediante un microscopio electrónico que se basa en las propiedades ondulatorias de los electrones presentadas en este capítulo.

A finales del siglo diecinueve, algunos observadores del panorama científico creyeron que había llegado el momento de cerrar los libros de física. Pensaron que con los conocimientos acumulados en los dos o tres siglos anteriores, lo que quedaba era aplicar estos conocimientos de física, física clásica, a campos como la química y la biología.

Solo quedaban algunos problemas fundamentales por explicar, como ciertos detalles de la emisión de la luz y un fenómeno conocido como el efecto fotoeléctrico. Pero la solución a estos problemas, más que marcar un final, señaló el comienzo de una nueva época dorada de la física. Estos problemas se resolvieron mediante una nueva y atrevida propuesta, la teoría cuántica, que abrió un camino científico de dimensiones desconocidas. En este capítulo veremos que la física clásica no es suficiente para explicar los fenómenos a nivel atómico y molecular, solo la teoría cuántica es capaz de hacerlo.

El aspecto de la mecánica cuántica que se va a resaltar en este capítulo es la descripción de los electrones a través de características conocidas como los números cuánticos y los orbitales electrónicos. El modelo de estructura atómica que se desarrolla aquí, servirá para explicar muchos de los conceptos presentados en los capítulos siguientes: las tendencias periódicas en las pro-

piedades físicas y químicas de los elementos, el enlace químico y las fuerzas intermoleculares.

8.1 Radiación electromagnética

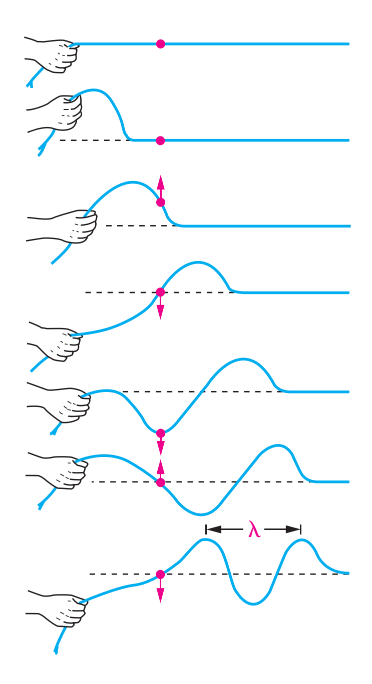
La comprensión de las estructuras electrónicas de los átomos será más fácil si se estudia primero la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El capítulo empieza con información fundamental sobre la radiación electromagnética y después, se orienta hacia las conexiones entre la radiación electromagnética y la estructura atómica. El mejor método para comprender la materia de este capítulo es concentrarse en las ideas básicas relativas a la estructura atómica, muchas de las cuales están ilustradas en los ejemplos del texto. Al mismo tiempo, observar algunos detalles de interés que se presentan en los apartados ¿Está preguntándose…?, y en parte de las Secciones 8.6, 8.8 y 8.10.

◀ Las ondas en el agua, las ondas de sonido y las ondas sísmicas (que producen terremotos), son diferentes a la radiación electromagnética, ya que requieren un medio material para su transmisión.

La radiación electromagnética es una forma de transmisión de energía en la que los campos eléctricos y magnéticos se propagan por ondas a través del espacio vacío (el vacío) o a través de un medio como el vidrio. Una **onda** es una perturbación que transmite energía a través del espacio o un medio material. Cualquiera que se haya sentado en un bote pequeño sobre una gran masa de agua ha experimentado un movimiento ondulatorio. La onda se mueve por la superficie del agua y la perturbación hace subir y bajar al bote. Aunque las ondas en el agua pueden resultarnos más familiares, vamos a utilizar un ejemplo más sencillo, una onda viajando en una cuerda, para ilustrar algunas ideas importantes y la terminología sobre ondas.

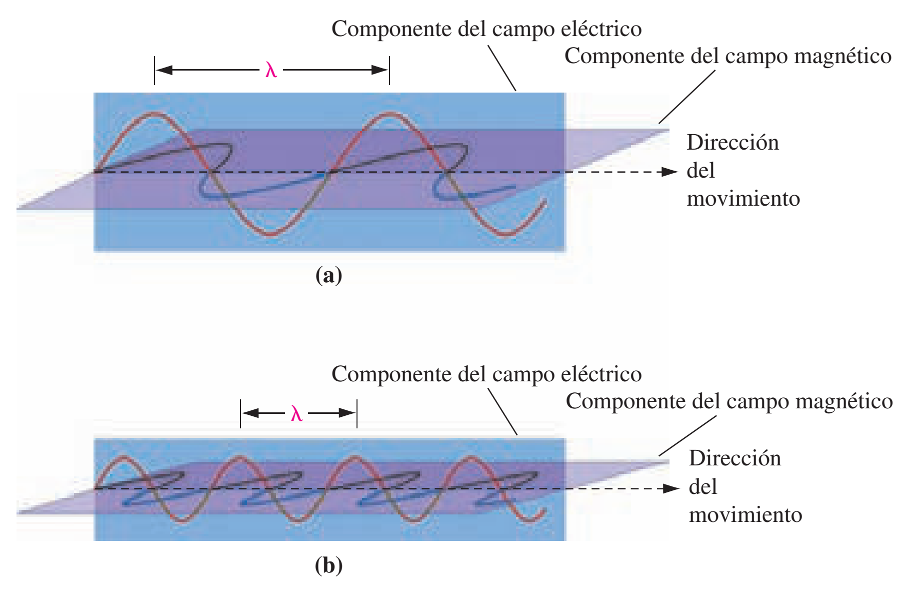
Imagine que ata el extremo de una cuerda larga al tirador de una puerta y sujeta el otro extremo con su mano (*véase* la Figura 8.1). Además, imagine que ha coloreado un pequeño segmento de la cuerda con tinta roja. Al mover la mano arriba y abajo, se produce un movimiento de onda en la cuerda. La onda viaja a lo largo de la cuerda pero el segmento coloreado solo se mueve arriba y abajo. En relación a la línea central (línea discontinua en la Figura 8.1), la onda contiene *crestas*, o puntos altos, donde la cuerda está a la distancia mayor por encima de la línea central, y *valles*, o puntos bajos, donde la cuerda está a la distancia mayor por debajo de la línea central. La altura máxima de la onda por encima de la línea central o la máxima profundidad por debajo, se denomina **amplitud**. La distancia entre los máximos de dos crestas sucesivas, o los mínimos de dos valles, se denomina **longitud de onda**, y se designa con la letra griega lambda, **λ.**

La longitud de onda es una característica importante en las ondas. Otra de sus características, la **frecuencia**, designada por la letra griega nu ν**,** es el número de crestas o valles que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo. La unidad de frecuencia es tiempo^{-1}, normalmente s^{-1} (por segundo) y significa el número de sucesos o ciclos por segundo. El producto de la longitud de una onda (λ) y la frecuencia (ν) indica el desplazamiento del frente de ondas en la unidad de tiempo, es decir, la velocidad de la onda. Así, si la longitud de onda en la Figura 8.1, fuera 0,5 m y la frecuencia 3 s^{-1}, que significa tres movimientos de mano completos de arriba a abajo por segundo, la velocidad de la onda sería $0{,}5\ m \times 3\ s^{-1} = 1{,}5\ m/s$.



▲ FIGURA 8.1
El movimiento ondulatorio más sencillo: una onda a través de una cuerda
Como resultado del movimiento hacia arriba y hacia abajo de la mano, las ondas pasan a lo largo de la longitud de la cuerda de izquierda a derecha. Este movimiento ondulatorio en una dimensión se denomina onda viajera. Se identifica mediante la longitud de onda, λ, que es la distancia entre dos crestas sucesivas.

No se puede ver realmente una onda electromagnética de la misma forma que vemos una onda sobre la cuerda pero se puede representar la onda como en la Figura 8.2. Como muestra la figura, la componente de la radiación asociada con el campo magnético se encuentra en un plano perpendicular al de la componente del campo eléctrico. Un campo eléctrico es la región alrededor de una partícula cargada eléctricamente. Se puede detectar la presencia de un campo eléctrico midiendo la fuerza ejercida sobre un objeto cargado eléctricamente que se encuentre dentro del campo. Un campo magnético se encuentra en los alrededores de un imán. De acuerdo con la teoría propuesta por James Clerk Maxwell (1831-1879) en 1865, la radiación electromagnética, una propagación de campos eléctrico y magnético, se produce por aceleración de una partícula cargada eléctricamente, una partícula cargada que cambia de velocidad. Las ondas de radio, por ejemplo, son una forma de radiación electromagnética producida por oscilaciones, fluctuaciones de la corriente eléctrica en un circuito eléctrico especialmente diseñado.



▲ FIGURA 8.2
Ondas electromagnéticas
Este esquema de dos ondas electromagnéticas diferentes muestra la propagación de los campos oscilantes, eléctrico y magnético, perpendiculares entre sí. Para una onda dada, las longitudes de onda, frecuencias y amplitudes de las componentes de los campos eléctrico y magnético son idénticas. Si estas imágenes tienen lugar en el mismo instante de tiempo, podemos decir que **(a)** representa la onda con longitud de onda más larga y frecuencia más baja, y **(b)** representa la onda con longitud de onda más corta y frecuencia más alta.

En la luz visible, otra forma de radiación electromagnética, las partículas cargadas que se aceleran son los electrones que se encuentran en los átomos o moléculas.

Frecuencia, longitud de onda y velocidad de la radiación electromagnética

► Las ondas electromagnéticas son ondas *tranversales*, los campos eléctrico y magnético son *perpendiculares* a la dirección del movimiento. Así, en una primera aproximación, son ondas de agua. Por el contrario, las ondas de sonido son *longitudinales*. Este efecto es el resultado de pequeños pulsos de presión que se mueven en la *misma* dirección que las ondas de sonido.

La unidad SI para la frecuencia es el **hercio (Hz),** s^{-1}, y la unidad SI fundamental para la longitud de onda es el metro (m). Sin embargo, debido a que muchos tipos de radiación electromagnética tienen longitudes de onda muy cortas, también se utilizan unidades más pequeñas, incluyendo las que se muestran a continuación. El angstrom, llamado así por el físico sueco Anders Ångström (1814-1874), no es una unidad SI.

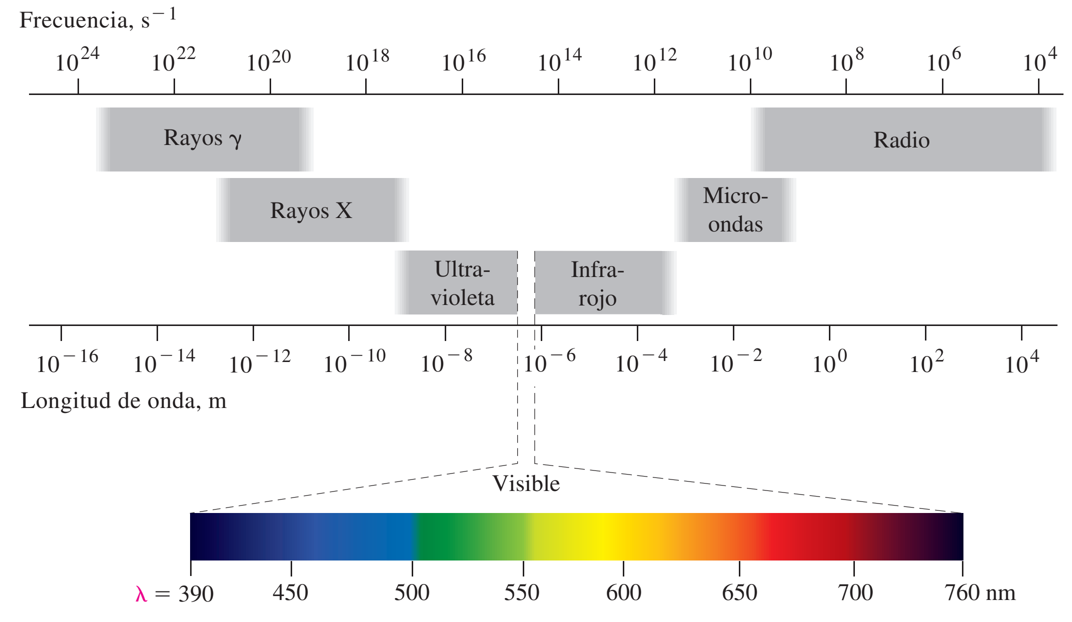
$$\begin{aligned}
&1 \text{ centímetro (cm)} = 1 \times 10^{-2}\text{ m}\\
&1 \text{ milímetro (mm)} = 1 \times 10^{-3}\text{ m}\\
&1 \text{ micrometro } (\mu\text{m}) = 1 \times 10^{-6}\text{ m}\\
&1 \text{ nanometro (nm)} = 1 \times 10^{-9}\text{ m} = 1 \times 10^{-7}\text{ cm} = 10\text{ Å}\\
&1 \text{ angstrom (Å)} = 1 \times 10^{-10}\text{ m} = 1 \times 10^{-8}\text{ cm} = 100\text{ pm}\\
&1 \text{ picometro (pm)} = 1 \times 10^{-12}\text{ m} = 1 \times 10^{-10}\text{ cm} = 10^{-2}\text{ Å}
\end{aligned}$$

► La velocidad de la luz se redondea normalmente a $3{,}00 \times 10^{8}$ m s^{-1}.

Una característica de la radiación electromagnética es su velocidad *constante* en el vacío, 2,997 924 58 $\times 10^{8}$ m s^{-1}, que se denomina **velocidad de la luz**. La velocidad de la luz se representa por el símbolo *c*, y la relación entre esta velocidad, la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética es

$$c = \nu \times \lambda \qquad \textbf{(8.1)}$$

La Figura 8.3 indica el amplio intervalo de posibles longitudes de onda y frecuencias para los tipos de radiación electromagnética más comunes, e ilustra el siguiente hecho importante: La longitud de onda de la radiación electromagnética es más corta para frecuencias altas y más larga para frecuencias bajas. El Ejemplo 8.1 muestra una aplicación de la Ecuación (8.1).



▲ FIGURA 8.3
El espectro electromagnético
La región visible, que se extiende desde el violeta (longitud de onda más corta) hasta el rojo (longitud de onda más larga) es solamente una pequeña región del espectro completo. También se indican los intervalos aproximados de longitudes de onda y frecuencia de otros tipos de radiación electromagnética.

EJEMPLO 8.1 Relación entre la frecuencia y la longitud de onda en la radiación electromagnética

La mayor parte de la luz procedente de una lámpara de sodio tiene una longitud de onda de 589 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Planteamiento

Para utilizar la Ecuación (8.1), primero convertimos la longitud de onda de la luz de nanometros a metros, ya que la velocidad de la luz está en ms^{-1}. Después, reordenamos la ecuación en la forma $\nu = c/\lambda$ para obtener ν

Resolución

Cambie las unidades de λ de nanometros a metros.

$$\lambda = 589\text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9}\text{ m}}{1\text{ nm}} = 5{,}89 \times 10^{-7}\text{ m}$$

$$c = 2{,}998 \times 10^{8}\text{ m s}^{-1}$$

$$\nu = ?$$

Reordene la Ecuación (8.1) en la forma $\nu = c/\lambda$, y obtenga ν.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\text{ m s}^{-1}}{5{,}89 \times 10^{-7}\text{ m}} = 5{,}09 \times 10^{14}\text{ s}^{-1} = 5{,}09 \times 10^{14}\text{ Hz}$$

Conclusión

Aquí el elemento esencial es reconocer la necesidad de cambiar las unidades de λ. Este cambio es necesario hacerlo con frecuencia cuando se convierte longitud de onda a frecuencia y viceversa.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La luz que emiten los diodos rojos, LED, (diodos emisores de luz) que se encuentran en muchos dispositivos electrónicos. Un LED normal suele producir luz de 690 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta luz?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una emisora de radio FM emite en la frecuencia de 91,5 megahercios (MHz). ¿Cuál es la longitud de onda de estas ondas de radio, expresada en metros?

Las respuestas a los Ejercicios Prácticos se dan en la página del Tutorial Mastering Chemistry: www.masteringchemistry.com.

(a) (b)

▶ FIGURA 8.4
Ejemplos de interferencia
(a) Piedras y ondas. **(b)** Reflexión en un CD.

Una característica importante de las ondas electromagnéticas

Las propiedades de la radiación electromagnética que utilizaremos más ampliamente son las que acabamos de introducir, amplitud, longitud de onda, frecuencia y velocidad. Hay otra característica esencial de la radiación que interviene en la discusión de la estructura atómica, más adelante, en este capítulo. A continuación introducimos esta característica.

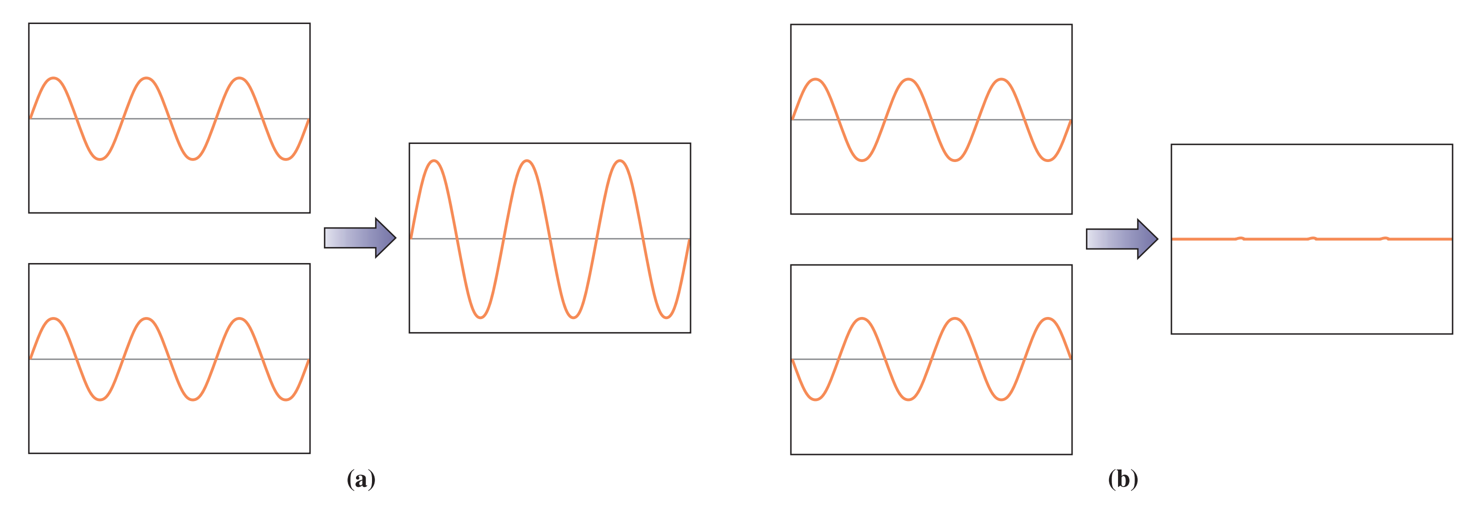
▶ La *naturaleza ondulatoria de la luz* se demuestra por la capacidad de ser dispersada por difracción y refracción.

Si lanzamos dos cantos rodados a un charco y caen muy cerca uno del otro, se generan ondas que parten de los puntos de impacto de los dos cantos. Los dos grupos de ondas se cruzan, y como podemos ver en la Figura 8.4a, hay lugares en donde las ondas desaparecen, y lugares donde persisten las ondas creando un patrón de entrecruzamiento característico (*véase* la Figura 8.4a). Cuando las ondas se encuentran coincidiendo en sus crestas (o en sus valles), las ondas se combinan formando las crestas más altas (o valles más profundos) en el agua. En este caso, se dice que las ondas están *en fase* y la suma de ondas se llama *interferencia constructiva* (*véase* la Figura 8.5a). Cuando las ondas se encuentran de modo que el máximo de una onda coincide con el valle de otra, las ondas se anulan y el agua queda plana (*véase* la Figura 8.5b). Se dice que estas ondas *no están en fase* y la anulación de las ondas se denomina *interferencia destructiva*.

RECUERDE

que la interferencia destructiva se produce cuando las ondas tienen un desfase de una semi-longitud de onda. Si el desfase de las ondas es mayor o menor que esta semi-longitud, pero tampoco están completamente en fase, solo se produce la interferencia destructiva parcial.

Una ilustración habitual de interferencias que implique ondas electromagnéticas se puede ver en los colores del arco iris que brilla en la superficie de un disco compacto (*véase* la Figura 8.4b). La luz blanca, como la luz del sol, contiene todos los colores del arco iris. Estos colores difieren en longitud de onda (y frecuencia) y cuando estas diferentes longitudes de onda se reflejan sobre los surcos estrechamente espaciados del CD, recorren



▲ FIGURA 8.5
Interferencia entre dos ondas de luz que solapan
(a) En la interferencia constructiva, los valles y las crestas están en la misma posición (en fase), lo que lleva a la suma de las dos ondas. **(b)** En la interferencia destructiva, los valles y las crestas están cambiados de posición (desfasados), produciendo la anulación de las dos ondas.

8.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué sucede con la energía de una onda electromagnética cuando se produce la interferencia?

Como observamos en la Figura 8.2, una onda electromagnética está constituida por campos eléctricos (E) y magnéticos (B) oscilantes. Las magnitudes de E y B oscilan continuamente o cambian de positivo a negativo. Estos campos oscilantes crean una fuerza electromagnética oscilante. Una partícula cargada interaccionará con la fuerza electromagnética y oscilará hacia atrás y hacia delante con cambios de velocidad constantes. La velocidad variable proporciona a la partícula una energía cinética cambiante que es proporcional al cuadrado de la velocidad (es decir, $e_k = ½mu^2$). En consecuencia, la energía de una onda depende no solo de los valores de E y B, sino de la suma de sus cuadrados, es decir, de $E^2 + B^2$. La energía también está relacionada con la *intensidad* (*I*) de la onda, una magnitud, que está relacionada a su vez, con el *cuadrado* de la amplitud de la onda.

Suponga que la amplitud de la onda = 1. Entonces, si un par de ondas está en fase o fuera de fase, la energía para cada onda es proporcional a $1^2 + 1^2 = 2$. La energía promedio del par de ondas también es proporcional a 2 [es decir, $(2 + 2)/2$]. En la interferencia constructiva, la amplitud será dos, de forma que la energía es proporcional a cuatro. En la interferencia destructiva, la amplitud es cero y la energía es cero. Observe sin embargo que el *promedio* entre las dos situaciones también es dos [es decir, $(4 + 0)/2$], de forma que la energía se conserva, como ha de ser.

distancias ligeramente diferentes. Esto crea diferencias de fase que dependen del ángulo con el que mantenemos al CD respecto a la fuente de luz. Las ondas de luz en el haz interfieren con el resto de las ondas, y para un ángulo dado entre la luz incidente y la reflejada, se cancelan todos los colores excepto uno. Las ondas de luz de este color interfieren constructivamente y se refuerzan unas a otras. Así, al cambiar el ángulo entre el CD y la fuente de luz vemos diferentes colores. La dispersión de las diferentes longitudes de onda componentes de un haz de luz debida a la interferencia producida por reflexión en una superficie con surcos, se llama **difracción**.

La difracción es un fenómeno que puede explicarse solamente como una propiedad ondulatoria. La interferencia y la difracción tienen la misma descripción física y matemática de las ondas de agua y las ondas electromagnéticas.

El espectro visible

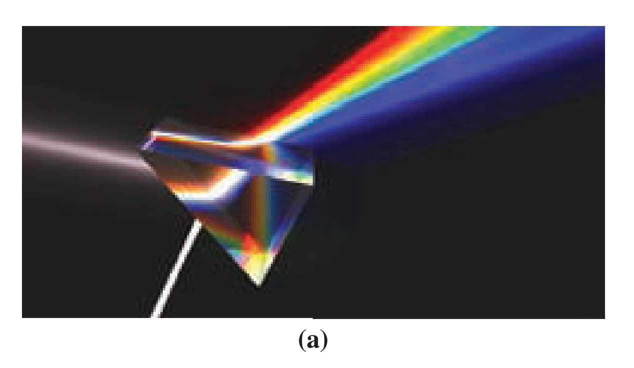
La velocidad de la luz en cualquier medio es menor que en el vacío. La velocidad es diferente en cada medio. Como consecuencia, la luz es refractada o desviada cuando pasa de un medio a otro (*Véase* la Figura 8.6). Además, aunque todas las ondas electromagnéticas tienen la misma velocidad en el vacío, las ondas de diferentes longitudes de onda tienen velocidades ligeramente diferentes en el aire o en otros medios. De esta forma, cuando un haz de luz blanca pasa a través de un medio transparente, las longitudes de onda contenidas en la luz blanca son refractadas de forma diferente. La luz es dispersada en una banda de colores, un *espectro*. En la Figura 8.7(a), un haz de luz blanca, por ejemplo luz del sol, es dispersada por un prisma de vidrio en una banda continua de colores que corresponden a todas las longitudes de onda componentes desde el rojo al violeta. Este es el espectro visible que se muestra en la Figura 8.3 y que también se puede ver en un arco iris, donde el medio que dispersa la luz del sol son las gotitas de agua (*véase* la Figura 8.7b).

▲ FIGURA 8.6
Refracción de la luz
La luz es refractada (desviada) cuando pasa desde el aire al prisma de vidrio y de nuevo cuando emerge del prisma al aire. La fotografía muestra que la luz roja es la que menos se refracta y la azul la que más. La luz azul incide sobre el prisma con un ángulo tal que el haz sufre una reflexión interna antes de salir del prisma.

8.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La luz láser roja pasa a través de un dispositivo denominado doblador de frecuencia. ¿Cuál es el color aproximado de la luz que sale del doblador de frecuencia? ¿Cómo son las longitudes de onda de la luz original y de la luz de frecuencia doble?

► La *importancia de la luz* en química se debe a que la luz es una forma de energía y que estudiando las interacciones luz-materia podemos detectar cambios de energía en los átomos y moléculas. Otra forma de controlar la energía de un sistema es a través de observaciones de transferencia de calor. La luz puede controlarse mejor y por tanto nos proporciona información más detallada que la obtenida con medidas de calor.



(a)

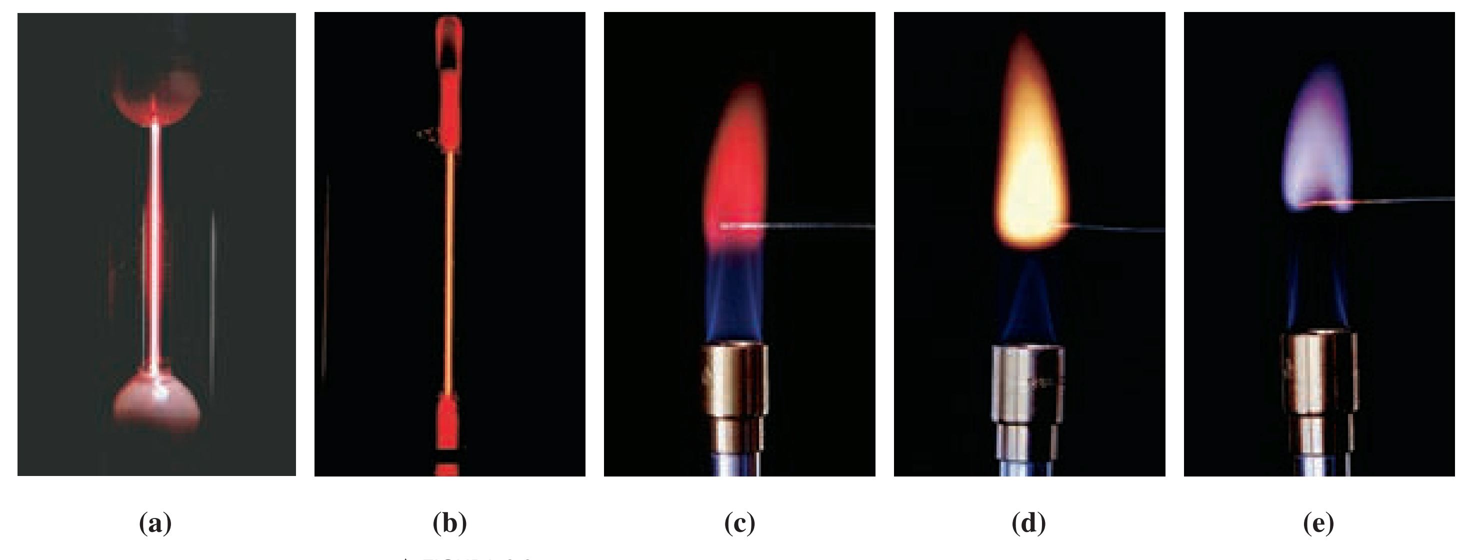
(b)

▲ FIGURA 8.7
El espectro de la luz «blanca»
(a) Dispersión de la luz a través de un prisma. Cuando la luz «blanca» pasa a través de un prisma de vidrio, la luz roja es la que menos se refracta y la luz violeta la que más. El resto de los colores del espectro visible se encuentran entre el rojo y el violeta. **(b)** Arco iris cerca de una catarata. Aquí, son las gotitas de agua las que actúan como medio de dispersión.

8.2 Espectros atómicos

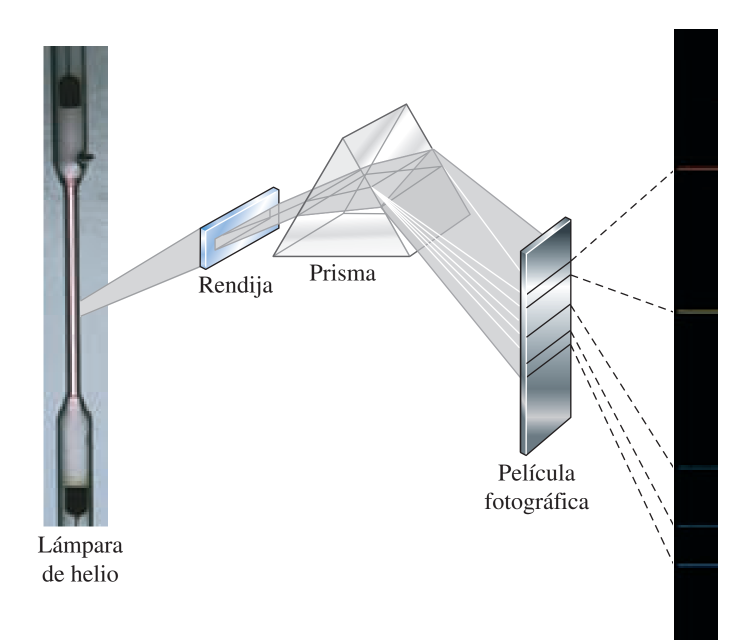
Se dice que el espectro visible de la Figura 8.7 es *continuo* porque la luz difractada está formada por un gran número de longitudes de onda. Si la fuente de un espectro emite luz con un número relativamente pequeño de longitudes de onda, se observará un *espectro discontinuo*. Por ejemplo, si la fuente de luz es una descarga eléctrica a través de un gas, solo se ven ciertos colores en el espectro, (véase la Figura 8.8a y b). O bien, si la fuente de luz es una llama de gas en la que se ha introducido un compuesto iónico, la llama puede adquirir un color indicativo del ion metálico presente (*véase* la Figura 8.8c-e). En estos casos los espectros consisten en un número limitado de longitudes de onda que se observan como líneas coloreadas con espacios oscuros entre ellas. Estos espectros discontinuos se llaman **espectros atómicos** o espectros de **líneas**.

En la Figura 8.9 se ilustra la obtención del espectro de líneas del helio. La fuente de luz es una lámpara que contiene gas helio a baja presión. Cuando pasa una descarga eléctrica a través de la lámpara, los átomos de helio absorben energía que luego emiten en forma de luz. La luz se hace pasar a través de una rendija estrecha y después se dispersa mediante un prisma. Los distintos colores que componen la luz se detectan y registran en una película fotográfica. Cada longitud de onda componente aparece como una ima-



(a) (b) (c) (d) (e)

▲ FIGURA 8.8
Fuentes de emisión de luz
Luz emitida por una descarga eléctrica a través de **(a)** gas hidrógeno y **(b)** gas neón. Luz emitida cuando se excitan a la llama compuestos de los metales alcalinos: **(c)** litio, **(d)** sodio y **(e)** potasio.



◀ FIGURA 8.9
El espectro atómico, o espectro de líneas, del helio
El aparato dibujado aquí es un *espectrógrafo*, en el que se fotografían las líneas espectrales. Si la observación se hace a simple vista, el dispositivo se denomina *espectroscopio*. Si se miden las posiciones y la intensidad de las líneas y se registran por otros medios, diferentes de la vista o la fotografía, el término generalmente usado es *espectrómetro*.

gen de la rendija, una línea estrecha. En total hay seis líneas en el espectro de helio que pueden verse a simple vista.

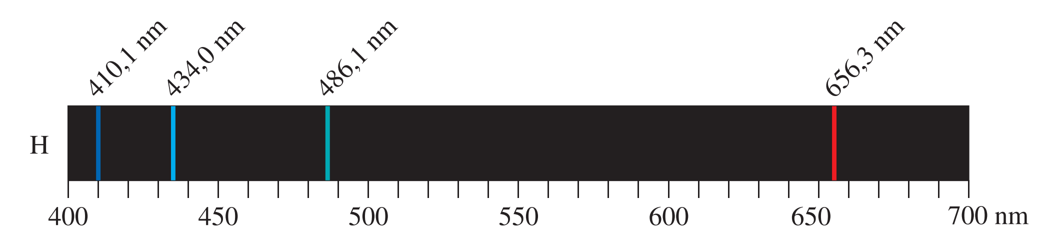
Cada elemento tiene su propio espectro de líneas característico, una especie de huella dactilar atómica. Robert Bunsen (1811-1899) y Gustav Kirchoff (1824-1887) desarrollaron el primer espectroscopio y lo utilizaron para identificar elementos. En 1860, descubrieron un nuevo elemento y lo llamaron cesio (en latín, *caesius* significa azul cielo) debido a las líneas azules características de su espectro. En 1861 descubrieron el rubidio de forma parecida (en latín, *rubidius*, significa el rojo más oscuro). Y otro elemento más, que caracterizaron por su espectro fue el helio (en griego, *helios*, significa el sol). Su espectro se observó durante el eclipse solar de 1868, pero el helio no se aisló en la Tierra hasta 27 años más tarde.

◀ Bunsen diseñó un mechero de gas especial para sus estudios espectroscópicos. Este mechero, es el mechero Bunsen común en los laboratorios, que produce muy poca radiación de fondo que interfiera con las observaciones espectrales.

El espectro atómico del hidrógeno ha sido uno de los espectros atómicos más intensamente estudiados. La luz de una lámpara de hidrógeno se ve de color púrpura rojizo (*véase* la Figura 8.8a). La longitud de onda principal de esta luz es la luz roja de 656,3 nm. Sin embargo, en el espectro visible del hidrógeno atómico aparecen otras tres líneas: una línea azul verdosa a 486,1 nm, una línea violeta a 434,0 nm, y otra línea violeta a 410,1 nm. El espectro atómico visible del hidrógeno se muestra en la Figura 8.10. En 1885, Johann Balmer, dedujo mediante la técnica de prueba y error, una fórmula para las longitudes de onda de estas líneas espectrales. La ecuación de Balmer escrita en función de la frecuencia es

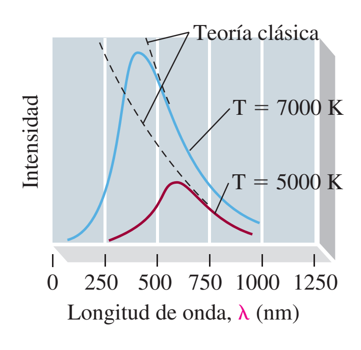
$$\nu = 3{,}2881 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{8.2}$$

En esta ecuación ν es la frecuencia de una línea espectral y n debe ser un número *entero mayor que dos.* Si se sustituye en la ecuación $n = 3$, se obtiene la frecuencia de la línea



▲ FIGURA 8.10
Un espectro de líneas: la serie de Balmer para los átomos de hidrógeno
Las cuatro líneas que se muestran son las únicas visibles a simple vista. Además, en la región ultravioleta (UV) se encuentran otras líneas más próximas entre sí.

▲ Emisión de luz por el hierro fundido.



▲ FIGURA 8.11
Espectro de la radiación emitida por un cuerpo caliente
Un objeto que se calienta al rojo proporciona un espectro que presenta un máximo alrededor de 675 nm, mientras que un objeto que se calienta al rojo blanco presenta un espectro que tiene intensidades comparables para todas las longitudes de onda en la región visible. El sol tiene una temperatura como cuerpo negro emisor de aproximadamente 5750 K. Los objetos emiten radiación a *todas* las temperaturas, no solo a temperaturas elevadas. Por ejemplo, la radiación infrarroja emitida por los objetos los hace visibles en la oscuridad mediante gafas de visión nocturna.

roja. Si se hace $n = 4$ en la Ecuación 8.2, se obtiene la frecuencia de la línea azul verdosa, y así sucesivamente.

Como los espectros atómicos están formados únicamente por un número limitado de líneas con longitudes de onda bien definidas, proporcionan una gran oportunidad para conocer las estructuras de los átomos. Por ejemplo, este hecho sugiere que solamente hay un limitado número de valores de la energía que son capaces de excitar los átomos gaseosos. Sin embargo la física clásica (siglo diecinueve) no era capaz de proporcionar una explicación a los espectros atómicos. La clave de este enigma se encuentra en un gran hallazgo de la ciencia moderna, la teoría cuántica.

8.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Cuando el cometa Schumacher-Levy chocó con la superficie de Júpiter, los científicos observaron el suceso con espectrógrafos. ¿Qué esperaban descubrir?

8.3 Teoría cuántica

Se sabe que los objetos calientes emiten luz de diferentes colores, desde el rojo oscuro de un elemento calefactor en un horno eléctrico, al blanco brillante del filamento de una bombilla eléctrica. La luz emitida por un objeto radiante caliente puede ser dispersada por un prisma produciendo un espectro de color continuo. Como puede verse en la Figura 8.11, la intensidad de la luz varía ligeramente con la longitud de onda, con un máximo a una cierta longitud de onda determinada por la temperatura de la fuente. Como en el caso de los espectros atómicos, la física clásica no podía proporcionar una completa explicación de la emisión de luz por los sólidos calientes, conocida como *radiación del cuerpo negro*. La teoría clásica predice que la intensidad de la radiación emitida debería aumentar indefinidamente, como indican las líneas discontinuas en la Figura 8.11. En 1900, Max Planck (1858-1947), para explicar que la intensidad no aumenta indefinidamente, hizo una propuesta revolucionaria: *la energía, como la materia, es discontinua.* Esta es la diferencia esencial entre la física clásica de la época de Planck y la nueva teoría cuántica que él propuso: la física clásica no limita la cantidad de energía que un sistema puede tener, mientras que la teoría cuántica limita esta energía a un conjunto discreto de valores específicos. La *diferencia* entre dos de las energías permitidas de un sistema también tiene un valor específico, llamado un **cuanto** de energía. Esto significa que cuando la energía aumenta de un valor permitido al siguiente, aumenta en un incremento pequeño o cuanto. Podemos hacernos una idea sobre el cuanto de energía: la relación entre un cuanto y la energía total de un sistema es similar a la relación que existe entre un átomo sencillo y una muestra completa de materia.

El modelo que Planck utilizó para la emisión de radiación electromagnética fue el de un grupo de átomos en la superficie de un objeto caliente oscilando juntos con la misma frecuencia. La hipótesis de Planck fue que el grupo de átomos, el oscilador, debe tener una energía que se corresponde con a la ecuación

$$\epsilon = nh\nu$$

donde ϵ es la energía, n es un número entero positivo, ν es la frecuencia del oscilador y h es una constante que tuvo que ser determinada experimentalmente. Utilizando su teoría y datos experimentales para la distribución de frecuencias con la temperatura, Planck estableció el siguiente valor para la constante h. Ahora se denomina **constante de Planck** y tiene el valor

$$h = 6{,}62607 \times 10^{-34}\,\text{J s}$$

► La ecuación de Planck puede utilizarse para formular relaciones entre frecuencia, longitud de onda y energía. Utilizando esta información, se pueden comparar las energías relativas de la radiación del espectro electromagnético.

El postulado de Planck puede enunciarse de una forma más general: la energía de un cuanto de radiación electromagnética es proporcional a la frecuencia de la radiación, cuanto más alta es la frecuencia, mayor es la energía. Esto se resume en lo que conocemos como la ecuación de Planck

$$E = h\nu \qquad \textbf{(8.3)}$$

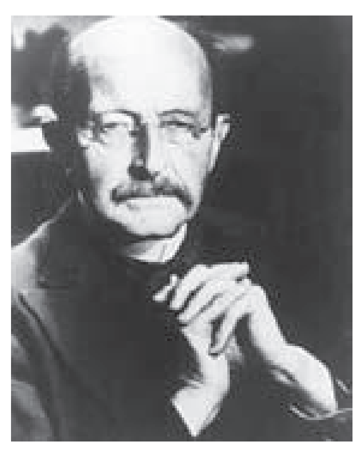
8.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo justifican las ideas de Planck que la intensidad de la radiación del cuerpo negro decaiga a frecuencias altas?

Planck tenía conocimiento del trabajo de Ludwig Boltzmann, que había obtenido, junto con James Maxwell, una ecuación para justificar la distribución de velocidades moleculares. Boltzmann había demostrado que la probabilidad relativa de encontrar una molécula con una determinada velocidad estaba relacionada con su energía mediante la siguiente expresión.

$$\text{probabilidad relativa} \propto e^{\left(-\frac{\text{energía cinética}}{k_B T}\right)}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura Kelvin. También se puede observar que la curva de intensidad frente a la longitud de onda en la Figura 8.11 presenta una gran semejanza con la distribución de velocidades moleculares en la Figura 6.15. Planck supuso que las energías de la sustancia oscilante que emite la radiación del cuerpo negro estaban distribuidas de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. Es decir, la probabilidad relativa de que un oscilador tenga la energía $nh\nu$ es proporcional a $e^{-nh\nu/k_B T}$, donde n es un número entero, 1, 2, 3,... Así, esta expresión muestra que la probabilidad de tener un oscilador con una frecuencia alta es menor que tenerlo con frecuencias más bajas, puesto que cuando ν aumenta, $e^{-nh\nu/k_B T}$, disminuye. La hipótesis por la cual, la energía de los osciladores que constituyen la fuente de emisión de luz, no puede tener valores continuos, conduce a un excelente acuerdo entre teoría y experimento.



▲ Max Planck (1858-1947)

Cuando Planck formuló su hipótesis cuántica, los científicos no habían tenido experiencia previa con sistemas físicos macroscópicos que necesitaran la existencia de niveles de energía separados y que la energía solo podía ser emitida o absorbida en cuantos determinados. Su experiencia era que no había límites teóricos sobre la energía de un sistema y que la transferencia de energía era continua. Por este motivo, no es sorprendente que los científicos, incluyendo el mismo Planck, fueran inicialmente escépticos a las hipótesis cuánticas. Fue una teoría diseñada para explicar la emisión de los cuerpos negros y no pudo ser aceptada realmente como un principio general hasta que fue comprobada en otras aplicaciones.

La hipótesis cuántica solo adquirió el estatus de una nueva gran teoría científica después de ser aplicada con éxito a otros fenómenos distintos a la radiación del cuerpo negro. El primero de estos éxitos llegó en 1905 con la explicación cuántica de Albert Einstein del efecto fotoeléctrico.

El efecto fotoeléctrico

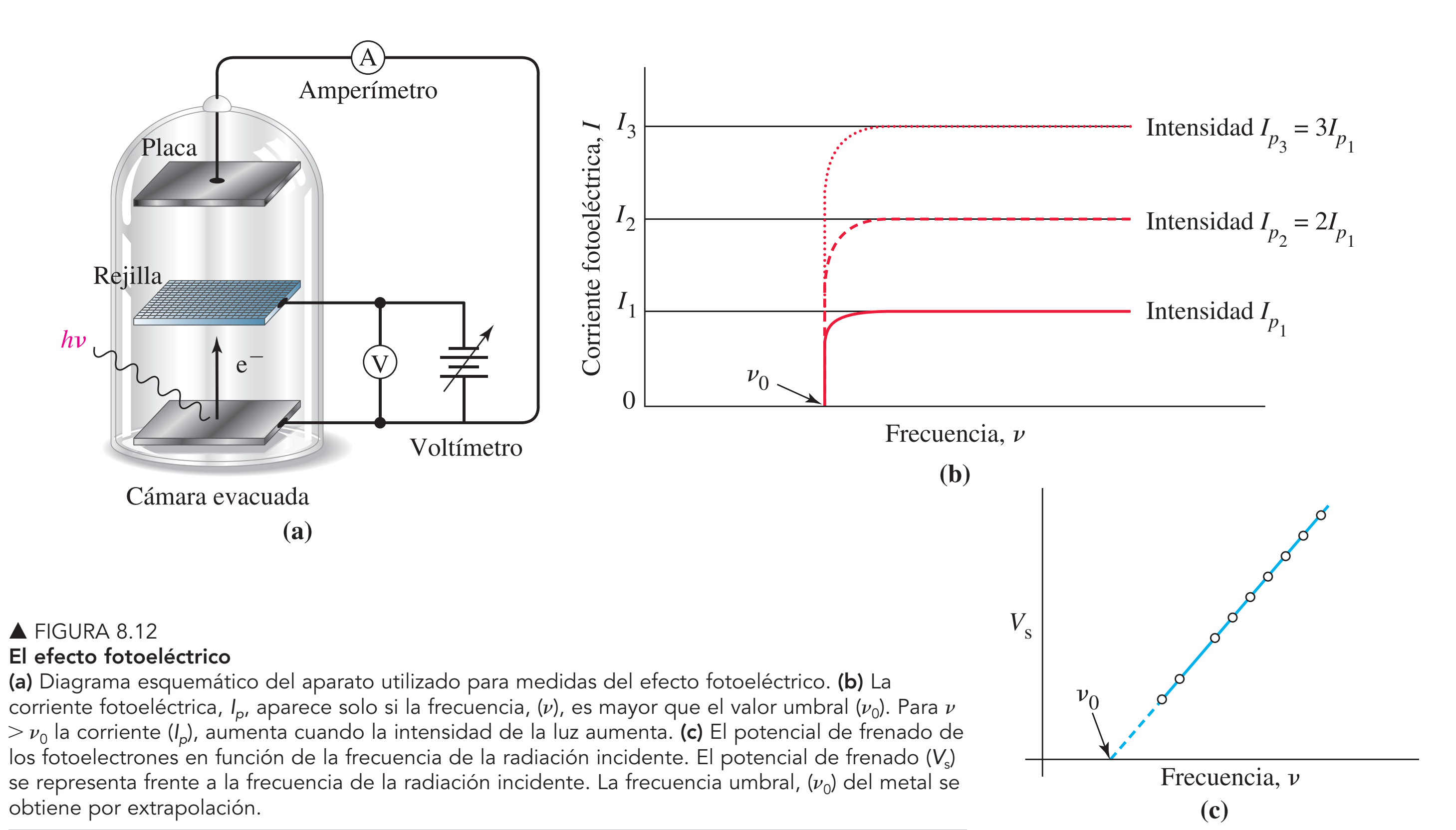
En 1888, Heinrich Hertz descubrió que cuando la luz choca con la superficie de ciertos metales, se emiten electrones. Este fenómeno se denomina **efecto fotoeléctrico** y su característica más sobresaliente es que la emisión de electrones solamente ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente excede un valor umbral determinado (ν_0). Cuando se cumple esta condición,

- el número de electrones emitido depende de la intensidad de la radiación incidente, pero
- las energías cinéticas de los electrones emitidos dependen de *la frecuencia* de la luz.

Estas observaciones, especialmente la dependencia con la frecuencia, no pudieron explicarse mediante la teoría ondulatoria clásica. Sin embargo, Albert Einstein demostró que era exactamente lo que debería esperarse con una interpretación corpuscular de la radiación. En 1905, Einstein propuso que la radiación electromagnética tiene propiedades corpusculares y que las «partículas» de luz, denominadas **fotones** por G. N. Lewis, tienen una energía característica dada por la ecuación de Planck, $E = h\nu$.

En el modelo corpuscular, un fotón de energía $h\nu$ golpea a un electrón confinado que absorbe la energía del fotón. Si la energía del fotón $h\nu$ es mayor que la energía que une

◀ Las interacciones luz-materia normalmente implican *un fotón por átomo o electrón*. Así, para escapar de una superficie fotoeléctrica, un electrón debe hacerlo con la energía procedente de una sola colisión de un fotón. El electrón no puede acumular la energía procedente de varios choques de fotones.



▲ FIGURA 8.12
El efecto fotoeléctrico
(a) Diagrama esquemático del aparato utilizado para medidas del efecto fotoeléctrico. **(b)** La corriente fotoeléctrica, I_p, aparece solo si la frecuencia, (ν), es mayor que el valor umbral (ν_0). Para $\nu > \nu_0$ la corriente (I_p), aumenta cuando la intensidad de la luz aumenta. **(c)** El potencial de frenado de los fotoelectrones en función de la frecuencia de la radiación incidente. El potencial de frenado (V_s) se representa frente a la frecuencia de la radiación incidente. La frecuencia umbral, (ν_0) del metal se obtiene por extrapolación.

► Con la llegada de los láseres se ha observado la absorción simultánea de dos fotones por un electrón. También se conocen casos de dos moléculas adyacentes que absorben cooperativamente un fotón. Estos casos son excepciones a los fenómenos normales de un fotón/ un electrón.

el electrón a la superficie, una magnitud conocida como *función trabajo,* se libera un fotoelectrón. Así, la luz de menor frecuencia que produce el efecto fotoeléctrico es la frecuencia umbral y cualquier energía superior a la función trabajo aparece como energía cinética en los fotoelectrones emitidos.

En la siguiente discusión, basada en el experimento mostrado en la Figura 8.12, veremos cómo se determinan la frecuencia umbral y la función trabajo. También veremos que el efecto fotoeléctrico proporciona una determinación independiente de la constante de Planck, h.

En la Figura 8.12 se hace incidir la luz, representada por $h\nu$, sobre un trozo de metal en un recinto evacuado. Los electrones emitidos por el metal, fotoelectrones, se desplazan hacia la placa superior y completan un circuito eléctrico dispuesto para medir la intensidad fotoelectrónica mediante un amperímetro. La Figura 8.12(b) ilustra la variación de la corriente fotoeléctrica, I_p detectada por el amperímetro cuando aumenta la frecuencia (ν) e intensidad de la luz incidente. Se puede ver que no importa la intensidad de la luz ni la intensidad de la corriente si la frecuencia se encuentra por debajo de la frecuencia umbral, ν_0, y no se produce corriente fotoeléctrica. Además, hay efecto fotoeléctrico si $\nu > \nu_0$, aunque la luz tenga poca intensidad. Como se muestra en la Figura 8.12, la magnitud de la corriente fotoeléctrica es directamente proporcional a la intensidad de la luz, de forma que el número de fotoelectrones aumenta con la intensidad de la luz incidente. Por tanto, podemos asociar la intensidad de la luz con el número de fotones que llega a un punto por unidad de tiempo.

Se conecta un segundo circuito para medir la velocidad de los fotoelectrones, y a partir de este valor, su energía cinética. En este circuito se mantiene una diferencia de potencial (voltaje) entre el metal fotoeléctrico y un electrodo de rejilla abierta colocado por debajo de la placa superior. Para que fluya la corriente eléctrica, los electrones deben pasar a través de las aberturas de la rejilla hasta alcanzar la placa superior. El potencial negativo de la rejilla sirve para ralentizar la llegada de los electrones. Al aumentar la diferencia de potencial entre la rejilla y el metal emisor, se alcanza un punto en el que los fotoelectrones son detenidos en la rejilla y la corriente cesa de fluir por el amperímetro. La diferencia de potencial en este momento se denomina *potencial de frenado,* V_s. Con el potencial de frenado, la energía cinética de los fotoelectrones se ha convertido en energía

potencial expresada mediante la siguiente ecuación (en la que m, u y e son la masa, velocidad y carga de un electrón, respectivamente).

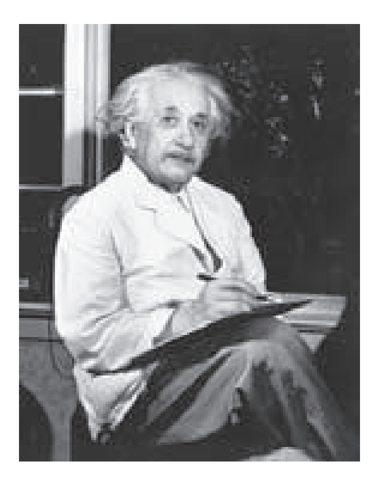
$$\frac{1}{2}mu^2 = eV_s$$

Como resultado de experimentos del tipo que se acaba de describir, se encuentra que V_s es proporcional a la frecuencia de la luz incidente pero independiente de la intensidad de la luz. Además, si la frecuencia, ν, es inferior a la *frecuencia umbral*, ν_0, no se produce corriente fotoeléctrica, como se muestra en la Figura 8.12. A frecuencias mayores de ν_0, la ecuación empírica para el potencial de frenado es

$$V_s = k(\nu - \nu_0)$$

La constante k es independiente del metal utilizado pero ν_0 varía de un metal a otro. Aunque no hay relación entre V_s y la intensidad de la luz, la corriente fotoeléctrica, I_p, *es* proporcional a la intensidad (I) de la luz como se ilustra en la Figura 8.12b.

◀ Albert Einstein recibió el Premio Nobel por su trabajo sobre el efecto fotoeléctrico pero es más conocido por su desarrollo de la teoría de la relatividad, y $E = mc^2$



▲ **Albert Einstein (1879-1955)**

8.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se manifiesta la energía de un fotón?

Empecemos con una importante relación, dada por Einstein, entre la masa y la velocidad de una partícula. Llamemos m_0 a la masa de una partícula cuando tanto la partícula como el dispositivo de medida se encuentran en reposo. Si volvemos a medir la masa cuando la partícula se mueve con una velocidad u, encontramos que su masa aumenta de acuerdo con la ecuación

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}$$

donde m es la masa de la partícula, denominada *masa relativista*, y c la velocidad de la luz. Para partículas que se mueven con velocidades menores del 90 por ciento de la velocidad de la luz, la masa relativista, (m) es esencialmente la misma que la masa en reposo (m_0).

Hemos visto que la energía cinética de una partícula viene dada por

$$E_K = \frac{1}{2}mu^2$$

Sin embargo, como los fotones se mueven a la velocidad de la luz, su masa en reposo debe ser cero (en caso contrario, su masa relativista m sería infinita). Entonces, ¿dónde está su energía?

Aunque los fotones tengan masa en reposo nula, poseen un momento que se define como la masa relativista por la velocidad de la partícula, porque se encuentran en movimiento. La teoría de Einstein de la relatividad especial establece que la energía de una partícula y su momento ($p = mu$, véase la página 217) están relacionados por la expresión

$$E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$$

donde m_0 es la masa en reposo de la partícula. Para fotones que se mueven a la velocidad de la luz c, la masa en reposo es cero. De aquí se deduce que,

$$E = pc = h\nu$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Los fotones poseen un momento y este momento es el que se transfiere a un electrón durante colisión. En todas las colisiones entre fotones y electrones el momento se conserva. Así se puede ver que los modelos ondulatorio y corpuscular están íntimamente relacionados. La energía de un fotón está relacionada con la frecuencia de la onda por la ecuación de Planck, y el momento del fotón está relacionado con la longitud de onda de la onda ¡por la ecuación que acabamos de obtener precisamente! Cuando un fotón colisiona con un electrón, transfiere el momento al electrón que se acelera y adquiere una nueva velocidad. La energía del fotón disminuye y como consecuencia, su longitud de onda aumenta. Este fenómeno, denominado efecto Compton, fue descubierto en 1923 y confirmó la naturaleza corpuscular de la luz.

La función trabajo es una magnitud de trabajo, y por tanto de energía. Una forma de expresar esta magnitud es como el producto de la constante de Planck y la frecuencia umbral: $E = h\nu_0$. Otra forma es expresarla como el producto de la carga del electrón, e, y el potencial, V_0, que tiene que alcanzarse en el metal: $E = eV_0$. Así, la frecuencia umbral para el efecto fotoeléctrico viene dada por

$$\nu_0 = \frac{eV_0}{h}$$

Como la función trabajo (eV_0) es característica del metal utilizado en el experimento, ν_0 también es característica del metal, como se confirma experimentalmente.

Cuando un fotón de energía $h\nu$ choca con un electrón y éste supera la función trabajo eV_0, el electrón es liberado con la energía cinética $\left(\frac{1}{2}\right)mu^2$. De acuerdo con la ley de conservación de la energía, tenemos,

$$\frac{1}{2}mu^2 + eV_0 = h\nu$$

que da

$$eV_s = \frac{1}{2}mu^2 = h\nu - eV_0$$

que es idéntica a la ecuación determinada empíricamente para V_s con $k = h/e$ cuando $h\nu_0 = eV_0$. Experimentos precisos demostraron que la constante h tenía el mismo valor que el determinado por Planck para la radiación del cuerpo negro. Además, como el número de fotoelectrones aumenta con la intensidad de la luz, esto indica que hay que asociar la intensidad de la luz con el número de fotones que llega a un punto en la unidad de tiempo.

8.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La longitud de onda necesaria para que los átomos de hidrógeno emitan electrones es 91,2 nm. Cuando se ilumina una muestra de átomos de hidrógeno con luz de 80,0 nm el gas hidrógeno emite electrones. Si en otro experimento, se cambia la longitud de onda a 70,0 nm, ¿cuál es el efecto comparado con el efecto de iluminar con luz de 80,0 nm? ¿Se emiten más electrones? Si no es así, ¿Qué sucede?

Los fotones de luz y las reacciones químicas

Las reacciones químicas inducidas por la luz, se denominan *reacciones fotoquímicas*. En estas reacciones los fotones son «reactivos» y podemos indicarlos en las ecuaciones químicas por el símbolo $h\nu$. Así las reacciones en las que se produce el ozono a partir del oxígeno en la atmósfera pueden representarse por

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$$
$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M^*$$

La radiación necesaria en la primera reacción es radiación ultravioleta con longitud de onda menor que 242,4 nm. Los átomos de O de la primera reacción se combinan con O_2 para formar O_3. En la segunda reacción, es necesario un «tercer cuerpo», M, como $N_2(g)$ para eliminar el exceso de energía e impedir la disociación inmediata de las moléculas de O_3.

► Las reacciones que se muestran aquí para la formación de ozono a partir de oxígeno gas, son las reacciones que se producen en la atmósfera para producir ozono.

El Ejemplo 8.2 trata sobre las reacciones fotoquímicas en las que interviene el ozono. En este ejemplo vemos que el producto de la constante de Planck (h) y la frecuencia (ν) es la energía de un fotón de radiación electromagnética expresada en julios. Invariablemente, esta energía es únicamente una minúscula fracción de un julio. Suele ser útil trabajar con energías mucho mayores, como un mol de fotones, ($6{,}02214 \times 10^{23}$ fotones).

EJEMPLO 8.2 Utilización de la ecuación de Planck para calcular la energía de los fotones de luz

La radiación de longitud de onda 242,4 nm, es la longitud de onda más larga que produce la fotodisociación del O_2, ¿cuál es la energía de **(a)** un fotón y **(b)** un mol de fotones de esta radiación?

Planteamiento

Para utilizar la ecuación de Planck, necesitamos la frecuencia de la radiación. Podemos obtenerla a partir de la Ecuación (8.1), expresando la longitud de onda en metros. La ecuación de Planck se escribe para un fotón de luz. Para resaltar este hecho, incluimos la unidad, fotón^{-1}, en el valor de h. Una vez que tenemos la energía por fotón, podemos multiplicarla por la constante de Avogadro para pasarlo a la base por mol.

Resolución

(a) Primero calcule la frecuencia de la radiación

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{242{,}4 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 1{,}237 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}$$

Después, calcule la energía de un fotón

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \times \frac{\text{J s}}{\text{fotón}} \times 1{,}237 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1}$$
$$= 8{,}196 \times 10^{-19}\ \text{J/fotón}$$

(b) Calcule la energía de un mol de fotones

$$E = 8{,}196 \times 10^{-19}\ \text{J/fotón} \times 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{fotones/mol}$$
$$= 4{,}936 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$$

Conclusión

En este ejemplo se puede ver que cuando la energía de un fotón se expresa en unidades SI, es un valor muy pequeño y quizás difícil de interpretar. Sin embargo, la cantidad de energía correspondiente a un *mol* de fotones es algo que podemos relacionar fácilmente. Como se ha indicado anteriormente, la luz de longitud de onda 242,4 nm tiene un contenido de energía de 493,6 kJ/mol, que es una magnitud similar a los cambios de energía interna y de entalpía de las reacciones químicas (*véase* el Capítulo 7).

EJEMPLO PRÁCTICO A: La acción protectora del ozono en la atmósfera se debe a la absorción de la radiación UV por el ozono en el intervalo 230-290 nm de longitud de onda. ¿Cuál es la energía asociada con la radiación, expresada en kilojulios por mol, en este intervalo de longitudes de onda?

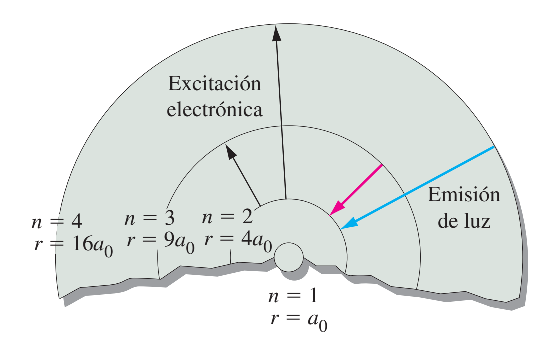
EJEMPLO PRÁCTICO B: La clorofila absorbe la luz con energías de $3{,}056 \times 10^{-19}$ J/fotón y $4{,}414 \times 10^{-19}$ J/fotón. ¿Qué color y frecuencia corresponden a estas absorciones?

8.4 El átomo de Bohr

El modelo del átomo nuclear de Rutherford (*véase* la Sección 2.3) no indica cómo se ordenan los electrones alrededor del núcleo de un átomo. De acuerdo con la física clásica, los electrones estacionarios cargados negativamente deberían ser atraídos por el núcleo cargado positivamente. Esto sugiere que los electrones en un átomo deben estar en movimiento como los planetas en órbitas alrededor del Sol. Sin embargo, de nuevo de acuerdo con la física clásica, los electrones en órbitas deberían acelerarse continuamente y deberían radiar energía. Al perder energía, los electrones deberían acercarse al núcleo con un movimiento en espiral hasta juntarse con él. En 1913, Niels Bohr (1885-1962) resolvió este dilema utilizando la hipótesis cuántica de Planck. Con una mezcla interesante de teoría clásica y cuántica, Bohr postuló que para un átomo de hidrógeno:

▲ **Niels Bohr (1885-1962)** Además de su trabajo sobre el átomo de hidrógeno, Bohr dirigió el Instituto de Física Teórica en Copenhague, que llegó a ser una meca para los físicos en la década de 1920-1930.

1. El electrón se mueve en órbitas circulares alrededor del núcleo con el movimiento descrito por la física clásica.
2. El electrón solo tiene un conjunto de órbitas permitidas, llamados *estados estacionarios.* Las órbitas permitidas son aquellas en las que ciertas propiedades del electrón tienen determinados valores. Aunque la teoría clásica predice otra cosa, *mientras un electrón permanece en una órbita dada, su energía es constante y no emite energía.* La propiedad del electrón que tiene permitidos solo ciertos valores y que conduce únicamente a un conjunto discreto de órbitas permitidas, se denomina *momento angular*.



▶ FIGURA 8.13
El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno.
Este dibujo representa una parte del átomo de hidrógeno. El núcleo está en el centro y el electrón se encuentra en una de las órbitas discretas, $n = 1, 2, \ldots$ La excitación del átomo hace que el electrón pase a órbitas de número más alto, como se muestra mediante las flechas negras. Cuando el electrón cae a una órbita de número más bajo, se emite luz. Se muestran dos transiciones que producen líneas en la serie Balmer del espectro del hidrógeno, de colores parecidos a los de estas líneas.

RECUERDE

que el momento (p) es el producto de la masa y la velocidad de una partícula. Si la partícula posee un movimiento circular, entonces la partícula posee momento angular.

Sus valores posibles son $nh/2\pi$, donde n debe ser un número entero. Así, los números cuánticos van aumentando: $n = 1$ para la primera órbita; $n = 2$ para la segunda órbita; y así sucesivamente.

3. Un electrón puede pasar solamente de una órbita permitida a otra. En estas transiciones están implicadas cantidades discretas y fijas de energía (cuantos) absorbida o emitida.

El modelo atómico del hidrógeno basado en estas ideas se describe en la Figura 8.13. Los estados permitidos para el electrón se numeran, $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ y así sucesivamente. Estos números *enteros*, que surgen del postulado de Bohr que dice que solo están permitidos ciertos valores para el momento angular del electrón, se denominan **números cuánticos**.

La teoría de Bohr predice los radios de las órbitas permitidas en un átomo de hidrógeno.

$$r_n = n^2 a_0, \text{ donde } n = 1, 2, 3, \ldots \quad \text{y} \quad a_0 = 53 \text{ pm } (0{,}53 \text{ Å}) \tag{8.4}$$

▶ De acuerdo con el modelo de Bohr, las órbitas de energías más bajas están más próximas al núcleo y los electrones asociados con órbitas de baja energía deben absorber más energía para ser eliminados el átomo.

La teoría también nos permite calcular las velocidades del electrón en estas órbitas, y lo que es más importante, la energía. Por convenio, cuando el electrón está separado del núcleo se dice que está en el *cero* de energía. Cuando un electrón libre es atraído por el núcleo y confinado en una órbita n, la energía del electrón se hace negativa, y su valor desciende a

$$E_n = \frac{-R_H}{n^2} \tag{8.5}$$

▶ Piense en una persona en una escalera subiendo escalones (excitación) o bajando escalones (emisión). La persona debe pararse en un escalón, los niveles intermedios no están disponibles.

R_H es una constante numérica con un valor de $2{,}179 \times 10^{-18}$ J.

Con la Expresión (8.5) podemos calcular las energías de los estados de energía permitidos, o *niveles de energía*, del átomo de hidrógeno. Estos niveles se representan esquemáticamente en la Figura 8.14. Esta representación se llama **diagrama de niveles de energía**. El Ejemplo 8.3 muestra cómo puede utilizarse el modelo de Bohr para predecir si ciertos niveles de energía son posibles (permitidos) o imposibles (no permitidos).

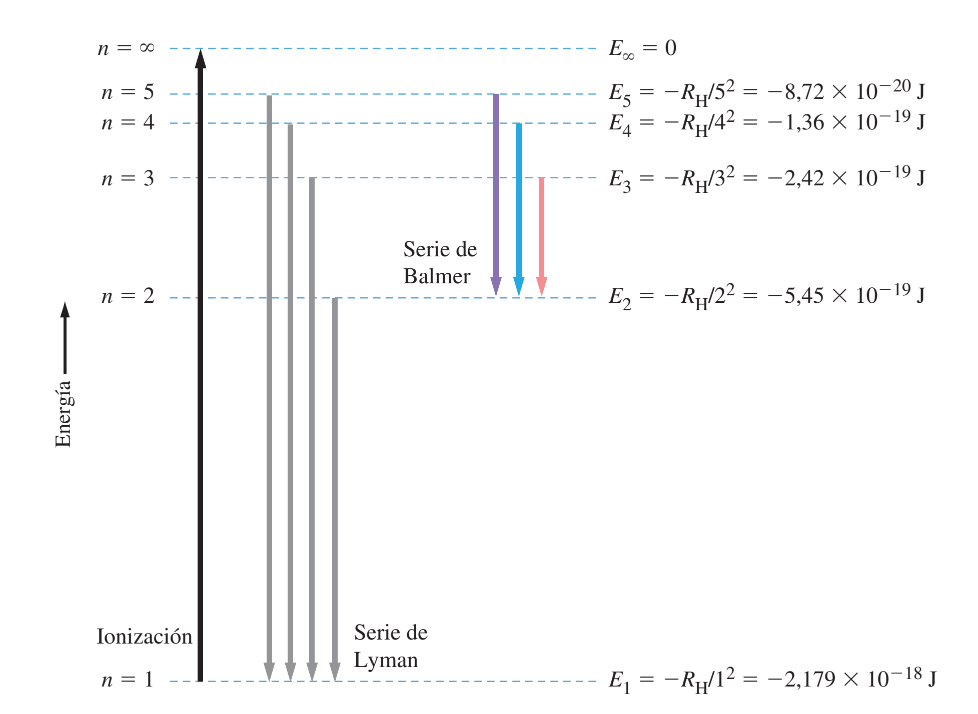
Normalmente el electrón en un átomo de hidrógeno se encuentra en la órbita más próxima al núcleo ($n = 1$). Esta es la energía permitida más baja, o el **estado fundamental**. Cuando el electrón adquiere un cuanto de energía pasa a un nivel más alto ($n = 2, 3, \ldots$) y el átomo se encuentra en un **estado excitado.** Cuando el electrón cae desde una órbita de número alto a otra de número más bajo, se emite una cantidad determinada de energía, que es la diferencia entre la energía de los dos niveles. Podemos utilizar la Ecuación (8.5) para obtener una expresión de la diferencia de energía entre los dos niveles, donde n_f es el nivel final y n_i es el inicial.

▶ Observe la semejanza de esta ecuación con la Ecuación de Balmer (8.2). Además de desarrollar una teoría de la estructura atómica para justificar el modelo atómico de Rutherford, Bohr buscó una explicación teórica de la ecuación de Balmer.

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{-R_H}{n_f^2} - \frac{-R_H}{n_i^2} = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = 2{,}179 \times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \tag{8.6}$$

La energía del fotón, $E_{\text{fotón}}$ bien sea absorbida o emitida, es igual a esta diferencia de energías. Como $E_{\text{fotón}} = h\nu$ y $E_{\text{fotón}} = |\Delta E|$, podemos escribir

$$|\Delta E| = E_{\text{fotón}} = h\nu$$



◀ FIGURA 8.14
Diagrama de niveles de energía para el átomo de hidrógeno.
Si el electrón adquiere $2{,}179 \times 10^{-18}$ J de energía, se desplaza a la órbita $n = \infty$, y tiene lugar la ionización del átomo H (flecha negra). Cuando el electrón cae de las órbitas de número más alto a la órbita $n = 1$ emite energía en forma de luz ultravioleta que produce una serie espectral llamada serie de Lyman (líneas grises). Las transiciones electrónicas hasta la órbita $n = 2$ dan lugar a líneas en la serie Balmer (*véase* la Figura 8.10); aquí se muestran tres de las líneas (en color). Las transiciones hasta $n = 3$ dan lugar a líneas espectrales en el infrarrojo.

EJEMPLO 8.3 Significado de la cuantización de la energía

¿Es probable que exista un nivel de energía para el átomo de hidrógeno, $E_n = -1{,}00 \times 10^{-20}$ J?

Planteamiento

Reordene la Ecuación (8.5), en función de n^2, y obtenga n. Si el valor de n es un número entero, entonces la energía dada corresponde a un nivel de energía del átomo de hidrógeno.

Resolución

Vamos a reordenar la Ecuación (8.5), en función de n^2, y después obtenemos n.

$$n^2 = \frac{-R_H}{E_n}$$

$$= \frac{-2{,}179 \times 10^{-18}\,\text{J}}{-1{,}00 \times 10^{-20}\,\text{J}} = 2{,}179 \times 10^2 = 217{,}9$$

$$n = \sqrt{217{,}9} = 14{,}76$$

Como el valor de n no es un número entero, este no es un nivel de energía permitido para el átomo de hidrógeno.

Conclusión

La Ecuación (8.5) supone una severa restricción a las energías permitidas en un átomo de hidrógeno.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Existe un nivel de energía para el átomo de hidrógeno, $E_n = -2{,}69 \times 10^{-20}$ J?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La energía del electrón en un átomo de hidrógeno es $-4{,}45 \times 10^{-20}$ J ¿Qué nivel ocupa?

donde $|\Delta E|$ representa la *magnitud* diferencia de energía entre los niveles de energía implicados en la transición electrónica.

En el Ejemplo 8.4 se utiliza la Ecuación (8.6) para calcular las líneas del espectro de emisión del hidrógeno. Como las diferencias entre los niveles de energía están limitadas en número, también están limitadas las energías de los fotones emitidos. Por tanto, solo se observan ciertas longitudes de onda, o frecuencias, en las líneas espectrales.

EJEMPLO 8.4 Cálculo de la longitud de onda de una línea en el espectro del hidrógeno

Determine la longitud de onda de la línea de la serie Balmer del hidrógeno correspondiente a la transición desde $n = 5$ a $n = 2$.

Planteamiento

Este problema es una aplicación de la Ecuación (8.6). Después de calcular la diferencia de energía, podemos obtener la frecuencia del fotón $|\Delta E| = E_{\text{fotón}} = h\nu$. Después, se utiliza la Ecuación (8.1) para obtener la longitud de onda.

Resolución

Los datos concretos para la Ecuación (8.6) son $n_i = 5$ y $n_f = 2$.

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2{,}179 \times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right)\\ &= 2{,}179 \times 10^{-18} \times (0{,}04000 - 0{,}25000)\\ &= -4{,}576 \times 10^{-19}\,\text{J}\end{aligned}$$

Reordenando $E_{\text{fotón}} = |\Delta E| = h\nu$ se obtiene la frecuencia

$$\nu = \frac{E_{\text{fotón}}}{h} = \frac{4{,}576 \times 10^{-19}\,\text{J fotón}^{-1}}{6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J s fotón}^{-1}} = 6{,}906 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}$$

Reordenando $c = \lambda\nu$ se obtiene el siguiente resultado para la longitud de onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{6{,}906 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}} = 4{,}341 \times 10^{-7}\,\text{m} = 434{,}1\,\text{nm}$$

Conclusión

Observe el acuerdo entre este resultado y los datos de la Figura 8.10. El color de la línea espectral se determina por la diferencia de energía, ΔE, mientras que la intensidad se determina por el número de átomos de hidrógeno que experimentan esta transición. Cuanto mayor sea el número de átomos que experimenta esta transición, mayor será el número de fotones emitidos, conduciendo a mayor intensidad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine la longitud de onda de la luz absorbida en una transición electrónica de $n = 2$ a $n = 4$ en un átomo de hidrógeno.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la Figura 8.14 y determine cuál es la transición que produce la línea de longitud de onda más larga en la serie de Lyman del espectro de hidrógeno. ¿Cuál es la longitud de onda de esta línea expresada en nanometros y en angstroms?

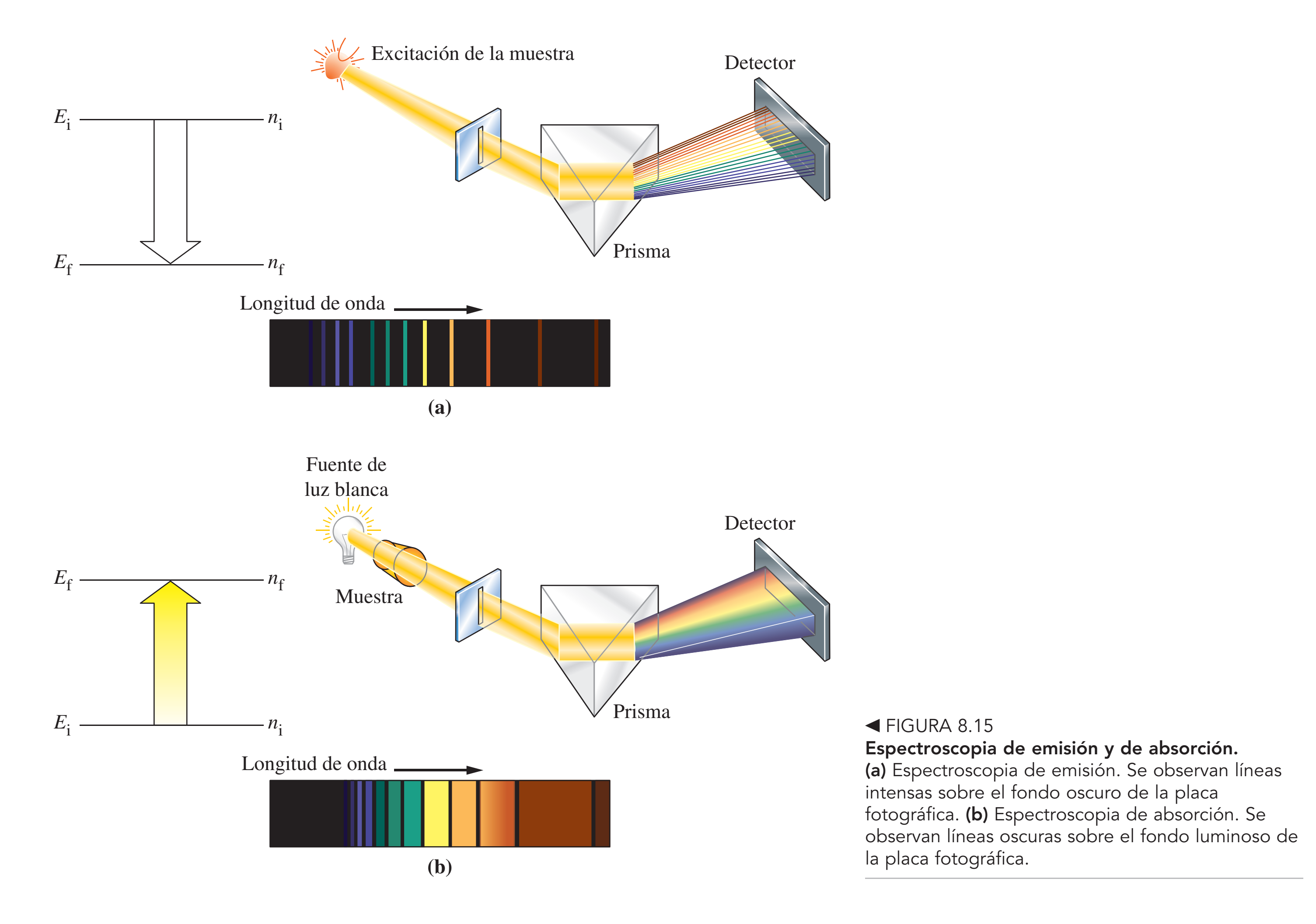
La teoría de Bohr y la espectroscopia

Como vimos en el Ejemplo 8.4, la teoría de Bohr proporciona un modelo para comprender los espectros de emisión de los átomos. Los espectros de emisión se obtienen cuando los átomos individuales de una colección de átomos, aproximadamente 10^{20}, se excitan a los estados excitados posibles del átomo. A continuación, los átomos se relajan a estados de energía más bajos emitiendo fotones de una frecuencia dada por

$$\nu_{\text{fotón}} = \frac{E_{\text{i}} - E_{\text{f}}}{h} \tag{8.7}$$

Así, la cuantización de los estados de energía de los átomos conduce a los espectros de líneas.

Previamente, en este capítulo, vimos cómo puede medirse el espectro de emisión de una muestra dispersando luz emitida mediante un prisma y determinando las longitudes de onda individuales de la luz. Podemos considerar una técnica alternativa en la que se hace pasar una radiación electromagnética como la luz blanca, a través de una muestra de átomos en sus estados fundamentales y después se hace pasar la luz emergente a través de un prisma. Ahora observamos las frecuencias de luz a las que *absorben* los átomos. Esta forma de espectroscopia se denomina *espectroscopia de absorción*. En la Figura 8.15 se ilustran los dos tipos de espectroscopias, de emisión y de absorción.



◀ FIGURA 8.15
Espectroscopia de emisión y de absorción.
(a) Espectroscopia de emisión. Se observan líneas intensas sobre el fondo oscuro de la placa fotográfica. **(b)** Espectroscopia de absorción. Se observan líneas oscuras sobre el fondo luminoso de la placa fotográfica.

Para que tenga lugar la absorción de un fotón, la energía del fotón debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre los estados inicial y final, es decir,

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} \qquad \textbf{(8.8)}$$

Observe que cuanto más separados estén los niveles de energía, mas corta es la longitud de onda del fotón necesario para producir la transición.

También puede observarse que en la ecuación (8.7) expresamos la diferencia de energía como $E_i - E_f$, mientras que en la ecuación (8.8) escribimos $E_f - E_i$. Se hizo esto para indicar que la energía se conserva durante la absorción y emisión del fotón. Es decir, durante la emisión $E_f = E_i - h\nu$, de forma que $\nu = (E_i - E_f)/h$. Durante la absorción del fotón, $E_f = E_i + h\nu$, de forma que $\nu = (E_f - E_i)/h$.

Las técnicas espectroscópicas se han utilizado ampliamente en el estudio de la estructura de las moléculas. En el texto se describen otros tipos de espectroscopias disponibles para los químicos.

Generalmente, los espectros de emisión son más complicados que los espectros de absorción. Una muestra excitada contiene átomos en diferentes estados, cada uno de ellos capaz de caer a cualquiera de los estados más bajos. Una muestra que absorbe, generalmente está fría y las transiciones solo son posibles desde el estado fundamental. Por ejemplo, las líneas de la serie Balmer no se ven en absorción desde átomos de hidrógeno fríos.

La teoría de Bohr y la energía de ionización del hidrógeno

El modelo atómico de Bohr nos ayuda a comprender la formación de los cationes. En el caso especial en el que la energía del fotón que interacciona con un átomo de hidróge-

no es, precisamente, la necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental ($n = 1$), el electrón es liberado, el átomo ionizado y la energía del electrón libre es cero.

$$h\nu_{\text{fotón}} = E_{\text{i}} = -E_1$$

La cantidad E_i se denomina *energía de ionización* del átomo de hidrógeno. Si se sustituye $n_i = 1$ y $n_f = \infty$ en la expresión de Bohr para un electrón inicialmente en el estado fundamental de un átomo de H, tenemos,

$$h\nu_{\text{fotón}} = E_{\text{i}} = -E_1 = \frac{R_{\text{H}}}{1^2} = R_{\text{H}}$$

En el Ejemplo 8.5 se aplican las ideas desarrolladas anteriormente sobre la ionización de los átomos y adaptamos estas ideas a otro aspecto del modelo de Bohr: el modelo también funciona para especies semejantes al hidrógeno, como los iones He^+ y Li^{2+}, que tienen solamente un electrón. Para estas especies, la carga nuclear, número atómico, aparece en la expresión de la energía de los niveles. Es decir,

$$E_n = \frac{-Z^2 R_{\text{H}}}{n^2} \tag{8.9}$$

Limitaciones del modelo de Bohr

A pesar de los logros del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, la teoría de Bohr tiene ciertas limitaciones. Desde un punto de vista experimental, la teoría no puede explicar los espectros de emisión de los átomos e iones con más de un electrón, a pesar de los numerosos intentos para conseguirlo. Además, la teoría no puede explicar el efecto de los campos magnéticos sobre los espectros de emisión. Desde un punto de vista básico, la teoría de Bohr es una mezcla complicada de fí-

EJEMPLO 8.5 Utilización del modelo de Bohr

Determine la energía cinética del electrón ionizado de un ion Li^{2+} en su estado fundamental utilizando un fotón de frecuencia $5{,}000 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}$.

Planteamiento

Cuando un fotón con una determinada energía ioniza una especie, el exceso de energía se transfiere al electrón como energía cinética; es decir, $E_{\text{fotón}} = IE + KE_{\text{electrón}}$. La energía del electrón en el ion Li^{2+} se calcula utilizando la ecuación (8.9) y la energía del fotón se calcula usando la relación de Planck. La diferencia es la energía cinética del electrón.

Resolución

$$E_1 = \frac{-3^2 \times 2{,}179 \times 10^{-18}\ \text{J}}{1^2} = -1{,}961 \times 10^{-17}\ \text{J}$$

La energía de un fotón de frecuencia $5{,}000 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}$ es

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \times \frac{\text{J s}}{\text{fotón}} \times 5{,}000 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1} = 3{,}313 \times 10^{-17}\ \text{J fotón}^{-1}$$

La energía cinética del electrón viene dada por $KE_{\text{electrón}} = E_{\text{fotón}} - IE$; y es

$$\text{energía cinética} = 3{,}313 \times 10^{-17}\ \text{J} - 1{,}961 \times 10^{-17}\ \text{J} = 1{,}352 \times 10^{-17}\ \text{J}$$

Conclusión

Observe la similitud entre la expresión de la conservación de la energía utilizada para resolver este problema ($E_{\text{fotón}} = IE + KE_{\text{electrón}}$) y la utilizada para explicar el efecto fotoeléctrico $E_{\text{fotón}} = eV_0 + KE_{\text{electrón}}$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine la longitud de onda de la luz emitida en una transición electrónica desde $n = 5$ a $n = 3$ en un ion Be^{3+}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La frecuencia de la transición de $n = 3$ a $n = 2$ para un ion hidrogenoide desconocido es 16 veces mayor que la del átomo de hidrógeno. ¿Cuál es la identidad del ion?

sica clásica y no clásica. Bohr comprendió que no hay base fundamental para el postulado del momento angular cuantizado para forzar a un electrón a situarse en una órbita circular. Enunció el postulado solamente para que la teoría estuviera de acuerdo con el experimento.

La mecánica cuántica moderna sustituyó a la teoría de Bohr en 1926. La cuantización de la energía y del momento angular surgieron de los postulados de esta nueva teoría cuántica sin ser necesarias suposiciones adicionales. Sin embargo, las órbitas circulares de la teoría de Bohr no existen en la mecánica cuántica. En resumen, la teoría de Bohr suministró el paradigma, desde la física clásica a la nueva física cuántica: el salto cuántico. No se debe subestimar su importancia como desarrollo científico.

8.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál de las siguientes transiciones electrónicas en un átomo de hidrógeno conducirá a la emisión de un fotón con la longitud de onda más corta, $n = 1$ a $n = 4$, $n = 4$ a $n = 2$, $n = 3$ a $n = 2$?

8.5 Dos ideas que condujeron a la mecánica cuántica

En la sección anterior examinamos algunos éxitos de la teoría de Bohr y señalamos su incapacidad para tratar los átomos multielectrónicos. Aproximadamente una década después del trabajo de Bohr sobre el hidrógeno, dos ideas clave propiciaron una nueva aproximación a la mecánica cuántica. En esta sección consideramos esta dos ideas, y en la próxima sección la nueva mecánica cuántica, la mecánica ondulatoria.

Dualidad onda-partícula

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein sugirió que la luz tiene propiedades semejantes a las de las partículas y que está constituida por fotones. Sin embargo otros fenómenos como la dispersión de la luz por un prisma produciendo un espectro se comprenden mejor en términos de la teoría ondulatoria de la luz. Por tanto la luz, parece tener una naturaleza *dual*.

En 1924, Louis de Broglie, considerando la naturaleza de la luz y de la materia, formuló una proposición sorprendente: *las partículas pequeñas de materia a veces pueden mostrar propiedades de ondas.* ¿Cómo llegó De Broglie a esta proposición? Él conocía la famosa ecuación de Einstein

$$E = mc^2$$

donde m es la masa relativista del fotón y c es la velocidad de la luz. Combinó esta ecuación con la relación de Planck para la energía de un fotón $E = h\nu$, de la siguiente manera,

$$h\nu = mc^2$$

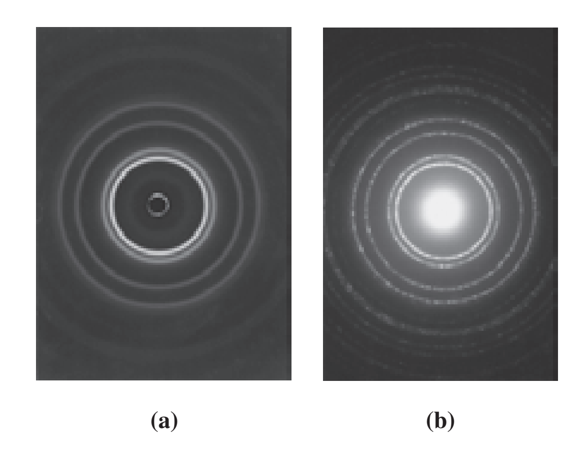
$$\frac{h\nu}{c} = mc = p$$

donde p es el momento del fotón. Utilizando $\nu\lambda = c$, tenemos,

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Para aplicar esta ecuación a una partícula material, como un electrón, De Broglie sustituyó el momento p, por su equivalente, el producto de la masa de la partícula, m, y su velocidad, u. Cuando se hace esto, se llega a la famosa relación de De Broglie.

▲ **Louis de Broglie (1892-1987)** De Broglie concibió la dualidad onda-partícula de pequeñas partículas mientras trabajaba en su doctorado. Ganó el Premio Nobel de Física en 1929 por este trabajo.



▶ FIGURA 8.16
Demostración de las propiedades ondulatorias de los electrones.
(a) Difracción de rayos X por una lámina metálica.
(b) Difracción de electrones por una lámina metálica, confirmando las propiedades ondulatorias de los electrones.

RECUERDE

que en la Ecuación (8.10) la longitud de onda está en metros, la masa en kilogramos y la velocidad en metros por segundo. La constante de Planck debe expresarse también en unidades de masa, longitud y tiempo. Esto requiere sustituir la unidad julio por las unidades equivalentes kg m^2 s^{-2}.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mu} \qquad (8.10)$$

De Broglie denominó «ondas de materia» a las ondas asociadas con las partículas. Si las ondas de materia existen para las partículas pequeñas, entonces los haces de partículas, como los haces de electrones, deberían mostrar propiedades características de ondas, como la difracción (*véase* la Sección 8.1). Si la distancia entre los objetos que dispersan las ondas es aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación, se produce la difracción y se observa un patrón de interferencias. Por ejemplo, los rayos X son fotones muy energéticos con una longitud de onda asociada de aproximadamente 1 Å (100 pm). Los rayos X son dispersados por la disposición regular de los átomos en el aluminio metálico, donde la separación entre los átomos es aproximadamente 2 Å (200 pm), produciendo la imagen de difracción que se muestra en la Figura 8.16.

En 1927, C. J. Davisson y L. H. Germer de los EE.UU. demostraron que un haz de electrones lentos es difractado por un cristal de níquel. En este mismo año, en un experimento semejante, G. P. Thomson, en Escocia, dirigió un haz de electrones hacia una hoja metálica fina. Obtuvo la misma imagen de difracción de electrones por una hoja de aluminio que con rayos X de la misma longitud de onda, como se muestra en la Figura 8.16.

Thomson y Davisson compartieron el Premio Nobel de Física en 1937 por sus experimentos de difracción de electrones. George P. Thomson era el hijo de J. J. Thomson, quien había ganado el Premio Nobel de Física en 1906 por su descubrimiento del electrón. Es interesante observar que Thomson padre demostró que el electrón es una partícula y Thomson hijo demostró que el electrón es una onda. Padre e hijo conjuntamente demostraron la **dualidad onda-partícula** del electrón.

La longitud de onda calculada en el Ejemplo 8.6, 24,2 pm es aproximadamente la mitad del radio de la primera órbita de Bohr de un átomo de hidrógeno. Solamente es importante la dualidad onda-partícula cuando las longitudes de onda son comparables a las dimensiones atómicas o nucleares. Este concepto tiene poco significado cuando se aplica a objetos grandes, macroscópicos, como pelotas y automóviles, porque sus longitudes de onda son demasiado pequeñas para poderlas medir. Para estos objetos macroscópicos, son adecuadas las leyes de la física clásica.

El principio de incertidumbre

Las leyes de la física clásica nos permiten hacer predicciones precisas. Por ejemplo, podemos calcular el punto exacto en el que aterrizará un cohete después de lanzarlo. Cuanto mayor es la precisión con la que medimos las variables que afectan a la trayectoria del cohete (recorrido), más exacto será nuestro cálculo (predicción). En efecto, no hay límite en la exactitud que podemos alcanzar. En la física clásica, nada se deja al azar, el comportamiento físico puede predecirse con certeza.

Durante la década de 1920, Niels Bohr y Werner Heisenberg consideraron experimentos hipotéticos para establecer con qué precisión se puede determinar el comportamien-

EJEMPLO 8.6 Cálculo de la longitud de onda asociada a un haz de partículas

¿Cuál es la longitud de onda asociada a los electrones que se mueven a una velocidad que es la décima parte de la velocidad de la luz?

Planteamiento

Para calcular la longitud de onda, utilizamos la ecuación (8.10). Para usarla, tenemos que buscar la masa del electrón, la velocidad del electrón y la constante de Planck, y después, poner las unidades en kg, m y s.

Resolución

La masa del electrón expresada en kilogramos es $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg (*véase* la Tabla 2.1). La velocidad del electrón es $u = 0{,}100 \times c = 0{,}100 \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1} = 3{,}00 \times 10^{7}\ \text{m s}^{-1}$.

La constante de Planck $h = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}\ \text{s} = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}$

Sustituyendo estos datos en la Ecuación (8.10), obtenemos

$$\lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}}{(9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(3{,}00 \times 10^{7}\ \text{m s}^{-1})}$$
$$= 2{,}42 \times 10^{-11}\ \text{m} = 24{,}2\ \text{pm}$$

Conclusión

Convirtiendo J a kg $\text{m}^2\ \text{s}^{-2}$, se obtiene la longitud de onda en metros.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Suponiendo que Superman tuviera una masa de 91 kg, ¿cuál es la longitud de onda asociada con él si se mueve a una velocidad igual a la quinta parte de la velocidad de la luz?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿A qué velocidad debe acelerarse un haz de protones para poseer una longitud de onda de De Broglie de 10,0 pm? Obtenga la masa del protón a partir de la Tabla 2.1.

to de las partículas subatómicas. Las dos variables que deben medirse son la posición de la partícula (x) y su momento ($p = mu$). Concluyeron que *siempre* debe haber incertidumbres en la medida de modo que el producto de la incertidumbre en la posición, Δx, por la incertidumbre en el momento, Δp, es

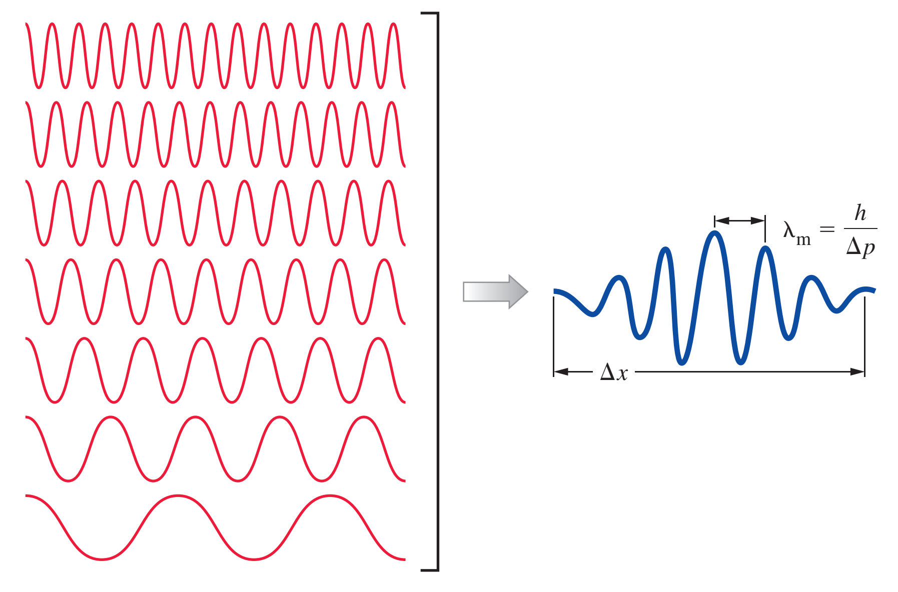
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \qquad \textbf{(8.11)}$$

Esta expresión corresponde al **principio de incertidumbre de Heisenberg** y significa que no podemos medir la posición y el momento simultáneamente con precisión. Un experimento diseñado para conocer la posición de una partícula con gran precisión, no permite medir el *momento* también con precisión y viceversa. En términos más simples, si conocemos con precisión dónde se encuentra una partícula, no podemos saber con precisión de dónde ha llegado o a dónde va. Si conocemos con precisión cómo se está moviendo una partícula, no podemos conocer también con precisión dónde está. En el mundo subatómico, las cosas deben ser siempre «nebulosas». ¿Por qué debe ser así?

La relación de De Broglie (Ecuación 8.10) implica que para una longitud de onda, λ, se conoce con precisión el momento de la partícula asociada. Sin embargo, puesto que la onda se dispersa en el espacio, no sabemos dónde se encuentra la partícula exactamente. Para resolver esta imposibilidad de localizar la partícula, podemos combinar varias ondas de diferente longitud de onda en un «paquete de ondas» para producir un modelo de interferencias que tienda a localizar la onda, como se sugiere el la Figura 8.17. Si embargo, como cada longitud de ondas del paquete de ondas corresponde a un momento específico y diferente, el momento de la partícula correspondiente a la colección de ondas se hace impreciso. De manera que combinamos más y más ondas para localizar la partícula y el momento se hace cada vez más impreciso. A la inversa, cuanta más precisión tenga el momento de una partícula, se combinarían menos y menos longitudes de onda, lo que significa que la posición se dispersa. Así, al disminuir el tamaño hasta dimensio-

▲ **Werner Heisenberg (1901-1976)**
Además del enunciado del principio de incertidumbre, por el que ganó el Premio Nobel de Física en 1932, Heisenberg también desarrolló una descripción matemática del átomo de hidrógeno que dio los mismos resultados que la ecuación de Schrödinger. Heisenberg (izquierda) aparece aquí cenando con Niels Bohr.

► El principio de incertidumbre no es fácil de aceptar para la mayoría de la gente. Einstein dedicó mucho tiempo, desde mediados de la década 1920-1930 hasta su muerte en 1955, a intentar refutarlo sin éxito.



▲ FIGURA 8.17
El principio de incertidumbre interpretado gráficamente
Una serie de ondas de longitud de onda variable (a la izquierda) pueden combinarse en un «paquete de ondas» (derecha). La superposición de diferentes longitudes de onda produce una longitud de onda media (λ_m) y hace que el paquete de ondas esté más localizado (Δx) que las ondas individuales. Cuanto mayor sea el número de longitudes de onda que se combinan, con más precisión se puede localizar la partícula asociada, es decir, menor es Δx. Sin embargo, como cada longitud de onda corresponde a un valor diferente del momento, de acuerdo con la relación de De Broglie, mayor es la incertidumbre en el momento resultante.

nes atómicas, ya no es válido considerar una partícula como una esfera dura. En su lugar, cada vez es más semejante a una onda y no es posible determinar con precisión a la vez, su posición y su momento.

Una vez comprendido que el principio de incertidumbre es la consecuencia de la dualidad onda-partícula, se deduce que un error fundamental del modelo de Bohr fue restringir al electrón a una órbita en una dimensión, 1-D en el sentido que el electrón no puede salir de su órbita. Ahora estamos preparados para volver a ocuparnos de una descripción más moderna de los átomos.

La unidad electronvoltio (eV), es la energía que adquiere un electrón cuando se encuentra sometido a un potencial eléctrico de 1 voltio. ▼

EJEMPLO 8.7 Cálculo de la incertidumbre en la posición de un electrón

Puede demostrarse que un electrón sometido a 12 eV tiene una velocidad de $2{,}05 \times 10^6$ m/s. Suponiendo que la precisión (incertidumbre) de este valor es 1,5 por ciento, ¿con qué precisión podemos medir la posición del electrón de forma simultánea con la velocidad?

Planteamiento

Cuando se conoce la incertidumbre en porcentaje, hay que convertirla en fracción dividiendo por 100%. Entonces, la incertidumbre en la velocidad se obtiene multiplicando este número por la velocidad real.

Resolución

La incertidumbre en la velocidad del electrón es

$$\Delta u = 0{,}015 \times 2{,}05 \times 10^6 \text{ m s}^{-1} = 3{,}1 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$$

La masa del electrón, $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg (*véase* la Tabla 2.1) se conoce con mucha más precisión que la velocidad del electrón, lo que significa que

$$\Delta p = m\Delta u = 9{,}109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3{,}1 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$$
$$= 2{,}8 \times 10^{-26} \text{ kg m s}^{-1}$$

(continúa)

A partir de la Ecuación (8.11), la incertidumbre en la posición del electrón es

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi\Delta p} = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\,\text{kg m}^2\,\text{s}^{-1}}{4 \times 3{,}14 \times 2{,}8 \times 10^{-26}\,\text{kg m s}^{-1}} = 1{,}9 \times 10^{-9}\,\text{m} = 1{,}9 \times 10^{3}\,\text{pm}$$

Conclusión

La incertidumbre en la posición del electrón es aproximadamente 10 veces el diámetro atómico. Dada la imprecisión en la velocidad, no existe manera de fijar la posición del electrón con mayor precisión.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Superman tiene una masa de 91 kg y se mueve con una velocidad igual a una quinta parte de la velocidad de la luz. Si esta velocidad se conoce con una precisión de 1,5 por ciento, ¿Cuál es la incertidumbre en su posición?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la incertidumbre en la velocidad de un haz de protones cuya posición se conoce con la incertidumbre de 24 nm?

8.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La masa de un electrón es aproximadamente 1/2000 veces la masa del protón. Suponiendo que un protón y un electrón tienen longitudes de onda similares, ¿cómo serían sus velocidades relativas?

8.6 Mecánica ondulatoria

La relación de De Broglie sugiere que los electrones son ondas materiales y por tanto deben mostrar propiedades ondulatorias. Una consecuencia de esta dualidad onda-partícula es la precisión limitada en la determinación del momento y la posición de un electrón impuesto por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Entonces, ¿cómo se pueden ver los electrones en los átomos? Para contestar a esta pregunta, debemos empezar por identificar dos tipos de ondas.

Ondas estacionarias

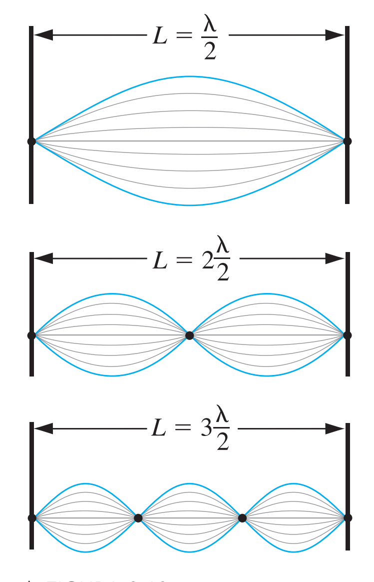
En un océano, el viento produce ondas sobre la superficie cuyas crestas y valles viajan a grandes distancias y se llaman *ondas viajeras*. En la onda de la Figura 8.1 cada porción de una cuerda larga tiene un movimiento idéntico arriba y abajo. La onda transmite energía a lo largo de toda la cuerda. Otra forma alternativa de onda se puede ver en las vibraciones en una cuerda de guitarra, como se indica en la Figura 8.18.

Los segmentos de la cuerda experimentan desplazamientos con el tiempo hacia arriba y hacia abajo y oscilan o vibran entre los límites definidos por las curvas azules. La característica importante de estas ondas es que las crestas y los valles de las ondas se producen en posiciones fijas y la amplitud de la onda en los extremos fijos es cero. Es de especial interés que la magnitud de las oscilaciones difiere de un punto a otro, a lo largo de la onda, incluyendo ciertos puntos llamados *nodos* que no sufren desplazamiento alguno. Una onda con estas características se denomina **onda estacionaria**.

Se podría decir que las longitudes de onda permitidas para las ondas estacionarias están cuantizadas. Su valor es igual a dos veces la longitud de la cuerda (L), dividido por un número entero (n), es decir,

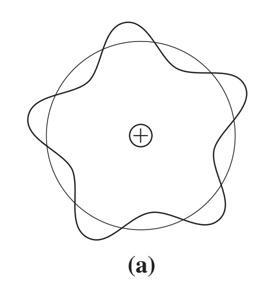
$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad \text{donde}\ n = 1, 2, 3, \ldots \ \text{y el número total de nodos} = n + 1 \qquad \textbf{(8.12)}$$

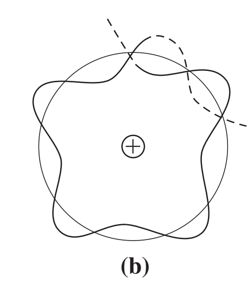
Una cuerda de guitarra pulsada genera una onda estacionaria en una dimensión como un electrón en una órbita de Bohr. Bohr supuso que para que un electrón estuviera estable en una órbita circular, tenía que estar representado por una onda estacionaria y que un número entero de longitudes de onda se ajustaría a la circunferencia de la órbita (*véase* la Figura 8.19). También, el hecho de que las órbitas de Bohr sean unidimensionales (se definen



▲ FIGURA 8.18
Ondas estacionarias en una cuerda
Una cuerda puede ponerse en movimiento dando un tirón. Las líneas continuas azules señalan el límite de desplazamientos de cada punto para cada onda estacionaria. Las relaciones entre la longitud de onda, la longitud de la cuerda, y el número de nodos (puntos que no se desplazan) vienen dados por la Ecuación (8.12). Los nodos están marcados por puntos negros.

► El redoble de un tambor produce una onda estacionaria bidimensional y el tañido de una campana esférica produce una onda estacionaria tridimensional.





▲ FIGURA 8.19
El electrón como onda de materia
Estos dibujos son secciones transversales en dos dimensiones de una onda tridimensional mucho más complicada. El modelo de onda en **(a)**, es una representación aceptable de una *onda estacionaria*. Tiene un número entero de longitudes de onda (cinco) alrededor del núcleo; las ondas sucesivas se refuerzan unas a otras. El modelo en **(b)** no es aceptable. El número de longitudes de onda no es un número entero y las ondas sucesivas tienden a anularse; es decir, la cresta de una parte de la onda solapa con un valle en otra parte y la onda se anula.

por una sola dimensión, el radio), indica una seria deficiencia en el modelo de Bohr: las ondas de materia de los electrones en el átomo de hidrógeno deben ser tridimensionales.

RECUERDE
que un círculo es monodimensional en el sentido que todos los puntos de la circunferencia se encuentran a la misma distancia del centro. Así, solo se necesita un valor para definir el círculo; su radio.

Partícula en una caja: ondas estacionarias, partículas cuánticas y funciones de onda

En 1927, Erwin Schrödinger un experto en la teoría de vibraciones y ondas estacionarias, sugirió que un electrón o cualquier otra partícula que posea propiedades de onda podría ser descrita mediante una ecuación matemática denominada **función de onda.** La función de onda, representada por la letra griega psi, ψ, correspondería a una onda estacionaria dentro de los límites del sistema descrito. El sistema más sencillo para el que podemos escribir una función de onda es un sistema unidimensional; el de una partícula cuántica confinada a moverse en una caja monodimensional, una línea. La función de onda para la denominada «partícula en una caja» se parece a las de una cuerda de guitarra (*véase* la Figura 8.18), pero ahora representa las ondas de materia de una partícula. Como la partícula está restringida a estar en la caja, las ondas también deben estar dentro de la caja, como se ilustra en la Figura 8.20.

Si la longitud de la caja es L y la partícula se mueve en la dirección x, la ecuación para una onda estacionaria es

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \textbf{(8.13)}$$

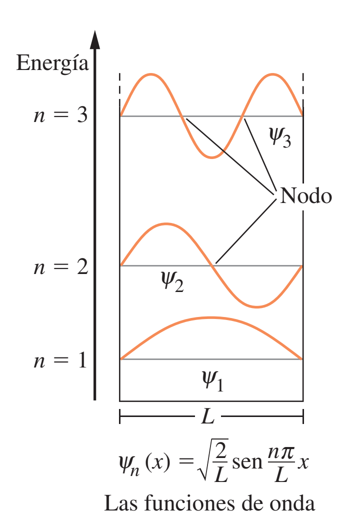
donde el número cuántico, n, identifica la función de onda.

Esta función de onda es una función seno. Para ilustrarlo, vamos a considerar el caso para $n = 2$.

Cuando

$x = 0,$	$\text{sen}\,2\pi x/L = \text{sen}0 = 0,$	y $\psi_n(x) = 0$
$x = L/4,$	$\text{sen}\,2\pi(L/4)/L = \text{sen}\pi/2 = 1,$	y $\psi_n(x) = (2/L)^{1/2}$
$x = L/2,$	$\text{sen}\,2\pi(L/2)/L = \text{sen}\pi = 0,$	y $\psi_n(x) = 0$
$x = 3L/4$	$\text{sen}\,2\pi(3L/4)/L = \text{sen}3\pi/2 = -1$	y $\psi_n(x) = -(2/L)^{1/2}$
$x = L$	$\text{sen}\,2\pi(L)/L = \text{sen}2\pi = 0,$	y $\psi_n(x) = 0$

En un extremo de la caja ($x = 0$), tanto la función seno como la función de onda son cero. A un cuarto de la longitud de la caja ($x = L/4$), la función seno y la función de onda alcanzan sus valores máximos. En el punto medio de la caja, ambos son cero; la función de onda tiene un nodo. A tres cuartas partes de la longitud de la caja, ambas funciones alcanzan sus valores mínimos (valores negativos), y al final de la caja, ambas funciones son de nuevo cero.



▲ FIGURA 8.20
Las ondas estacionarias de una partícula en una caja monodimensional
Se muestran las tres primeras funciones de onda y sus energías con respecto a la posición de la partícula dentro de la caja. La función de onda cambia de signo en los nodos.

8.4 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se obtiene la ecuación (8.13)?

La respuesta a esta pregunta se encuentra en la ecuación que da forma a la función de onda y los límites a los que la mecánica cuántica confina a la partícula. El modelo de la partícula en una caja supone que el electrón está libre en la caja pero es incapaz de salir fuera. Esto significa que la función de onda será una onda estacionaria dentro de la caja. Si está familiarizado con el cálculo diferencial, reconocerá que la ecuación escrita a continuación es una ecuación diferencial. Concretamente, describe una función de onda estacionaria para el sistema sencillo de una partícula en una caja.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi$$

Observe la forma de la ecuación de ondas: diferenciando la función de onda dos veces, obtenemos la función de onda multiplicada por una constante. Muchas funciones satisfacen esta condición. Por ejemplo, dos funciones trigonométricas que tienen esta propiedad son las funciones seno y coseno. Primero vamos a considerar la función $\psi = A\cos(ax)$ y diferenciamos dos veces respecto a x:

$$\frac{d\psi}{dx} = -aA\text{sen}(ax)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -a^2A\cos(ax) = -a^2\psi$$

donde podemos identificar $a = (2\pi/\lambda)$ y A es un factor arbitrario que hay que identificar. En segundo lugar, para la función seno,

$$\frac{d\psi}{dx} = aA\cos(ax)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -a^2A\text{sen}(ax) = -a^2\psi$$

Por tanto, ambas funciones son aceptables desde este punto de vista. Sin embargo, la función debe corresponder a una función de onda con un valor cero en los extremos de la caja. Cuando $x = 0$, $\cos 0 = 1$ y $\text{sen}\,0 = 0$ de modo que la función seno es apropiada. La determinación de A no es sencilla, ya que para hacerlo se necesita saber cómo interpretar la función de onda. Para llevar a cabo este procedimiento, hemos utilizado las condiciones límite del sistema para ayudarnos a decidir la forma correcta de la función de onda, que es un procedimiento común para resolver problemas en mecánica cuántica.

Finalmente, llamamos $a = (2\pi/\lambda)$ y utilizamos la condición de onda estacionaria en la ecuación (8.12), y entonces,

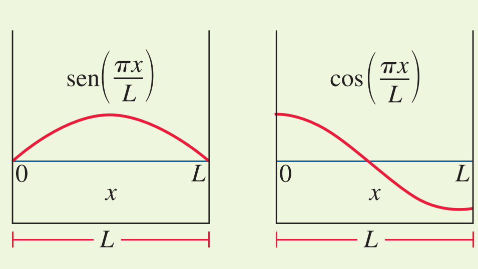
$$a = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{2L/n} = \frac{n\pi}{L}$$

y la función es

$$\psi_n = A\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

donde n se identifica como número cuántico, n = 1, 2, 3, 4, …

(continúa)



▲ Ilustración de por qué la función coseno no es una función aceptable para la partícula en una caja. La función seno se hace cero en el extremo de la caja y la función coseno, no.

¿Qué sentido podemos darle a la función de onda y al número cuántico? Primero consideramos el número cuántico, n. ¿Con qué podemos relacionarlo? La partícula que consideramos se mueve libremente (no actúa ninguna fuerza exterior) con una energía cinética dada por la expresión

$$E_k = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{m^2u^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \qquad \textbf{(8.14)}$$

Ahora, para asociar esta energía cinética con una onda, podemos utilizar la relación de De Broglie ($\lambda = h/p$) para obtener

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Las longitudes de onda de la onda de materia deben cumplir las mismas condiciones de onda estacionaria que describimos anteriormente para las ondas estacionarias de una cuerda de guitarra (*véase* la Ecuación 8.12). Cuando sustituimos la longitud de onda de la onda de materia de la ecuación (8.12) en la ecuación de la energía de la onda, se obtiene lo siguiente

$$E_k = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m(2L/n)^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Así vemos que la condición de onda estacionaria da lugar, de forma natural, a la cuantización de la energía de la onda y los valores permitidos vienen determinados por el valor de n. Observe también que si disminuye el tamaño de la caja, la energía cinética de la partícula aumenta, y de acuerdo con el principio de incertidumbre, el conocimiento sobre el momento debe disminuir. Una observación final es que la energía de la partícula *no puede ser cero*. La energía más baja posible, correspondiente a $n = 1$, se denomina **energía en el punto cero**. Debido a que la energía no puede ser cero, la partícula no puede esta en reposo. Esta observación es consistente con el principio de incertidumbre debido a que tanto la posición como el momento no se pueden conocer con certeza y no hay incertidumbre sobre una partícula en reposo.

El modelo de la partícula en una caja nos ayuda a ver el origen de la cuantización de la energía, pero ¿cómo se interpreta el significado de la función de onda ψ? ¿Qué significan los valores positivos y negativos de la función de onda? Realmente, a diferencia de la trayectoria de una partícula clásica, la función de onda de una partícula no tiene significado físico. Se necesita un método diferente, sugerido por el físico alemán Max Born en 1926. Desde el punto de vista del electrón como partícula, tenemos un interés especial en la *probabilidad* de que el electrón esté en alguna posición particular; desde el punto de vista del electrón como onda, el interés se encuentra en la *densidad de carga electrónica*. En una onda clásica, como la luz visible, la amplitud de la onda corresponde a ψ, y la intensidad de la onda a ψ^2. La intensidad está relacionada con la densidad de fotones, el nú-

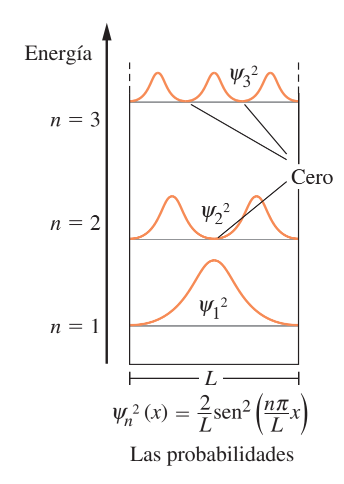
mero de fotones presentes en una región. Para la onda de un electrón, ψ^2, está relacionada con la densidad de carga electrónica. La probabilidad electrónica es proporcional a la densidad de carga del electrón, de forma que estas dos magnitudes están asociadas con ψ^2. Así, en la interpretación de Born de la función de onda, la probabilidad total de encontrar un electrón en un pequeño volumen de espacio, es el producto del cuadrado de la función de ondas, ψ^2 y el volumen de interés. El factor ψ^2 se denomina densidad de probabilidad electrónica.

Volvamos ahora a una partícula restringida a un recorrido unidimensional en el interior de una caja y consideremos las probabilidades de las funciones de onda, que se muestran en la Figura 8.21. Primero observe que incluso cuando la función de onda es negativa, la densidad de probabilidad es positiva; esto debe suceder en todos los casos. A continuación, observe la densidad de probabilidad para la función de onda correspondiente a $n = 1$. El valor más alto de ψ^2 está en el centro de la caja, es decir, es más probable que la partícula se encuentre en el centro. La densidad de probabilidad para el estado con $n = 2$ indica que probablemente la partícula se encuentre entre el centro de la caja y las paredes.

Una consideración final sobre el modelo de la partícula en una caja es su extensión a una caja en tres dimensiones. En este caso, la partícula se puede mover en las tres dimensiones, x, y, z, y la cuantización de la energía se describe mediante la siguiente expresión

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right]$$

donde hay un número cuántico para cada dimensión. Así, un sistema en tres dimensiones necesita tres números cuánticos. Con estas ideas sobre la partícula en la caja, podemos ahora discutir cómo se puede resolver el problema del átomo de hidrógeno en mecánica cuántica.



▲ FIGURA 8.21
Probabilidades de una partícula en una caja monodimensional
Se muestran los cuadrados de las tres primeras funciones de onda y sus energías con respecto a la posición de la partícula dentro de la caja. No es posible encontrar la partícula en los puntos donde $\psi^2 = 0$.

EJEMPLO 8.8 Utilización de las funciones de onda de una partícula en una caja monodimensional

Para una caja monodimensional de 150 pm de longitud, ¿cuál es la probabilidad total de encontrar un electrón, expresada en porcentaje, entre 0 pm y 30 pm, en el nivel $n = 5$?

Planteamiento

Si un electrón se encuentra en el nivel $n = 5$, entonces tenemos un 100% de probabilidad de que se encuentre en ese nivel. La función de ondas para $n = 5$ tiene 4 nodos separados por 30 pm y hay 5 máximos para ψ^2 a 15, 45, 75, 105 y 135 pm para una caja monodimensional de 150 pm de longitud.

Resolución

La posición a 30 pm corresponde a un nodo en la función de onda y hay 4 nodos, sin contar los nodos de los extremos. El área total de ψ^2 entre 0 y 30 pm representa el 25 por ciento de la probabilidad total, de forma que entre 0 y 30 pm se espera encontrar el 25 por ciento de probabilidad.

Conclusión

Debemos recordar que la partícula que estamos considerando presenta dualidad onda-partícula haciendo que parezca inadecuada la pregunta sobre cómo pasa de un lado a otro del nodo, cuestión que sí es pertinente para la partícula clásica. Todo lo que sabemos es que se encuentra en el estado, por ejemplo, $n = 5$, y en algún lugar de la caja. Al hacer una medida, encontraremos la partícula en un lado o en otro del nodo. Entre 0 y 30 pm, tenemos un 25 por ciento de probabilidad de encontrar la partícula y la máxima probabilidad se encuentra a 15 pm.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la fracción de probabilidad, en porcentaje, de encontrar un electrón entre los puntos a 50 y 75 pm, en el nivel $n = 6$, de una caja monodimensional de 150 pm de longitud?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una partícula se encuentra confinada en una caja monodimensional de 300 pm de longitud. Para el estado con $n = 3$, ¿en qué puntos, sin contar los extremos de la caja, la probabilidad de encontrar la partícula es cero?

Ejemplo 8.9 Cálculo de la energía de transición y de las longitudes de onda de la partícula en una caja

¿Cuál es la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado de un electrón situado en una caja monodimensional de $1{,}00 \times 10^2$ pm de longitud? Calcule la longitud de onda del fotón que podría excitar al electrón desde el estado fundamental al primer estado excitado.

Planteamiento

La energía de un electrón, (E_n) en el nivel n es

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

Podemos escribir expresiones para E_n y E_{n+1}, restarlos y después sustituir los valores de h, m y L. El estado fundamental corresponde a $n = 1$ y el primer estado excitado corresponde a $n = 2$. Finalmente podemos calcular la longitud de onda del fotón a partir de la relación de Planck y $c = \lambda\nu$.

Resolución

Las energías de los estados con $n = 1$ y $n = 2$ son

$$E_{\text{estado fundamental}} = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}(1^2)$$

$$E_{\text{primer estado excitado}} = E_2 = \frac{h^2}{8mL^2}(2^2)$$

La diferencia de energía es

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

La masa del electrón es $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg, la constante de Planck es $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s, y la longitud de la caja es $1{,}00 \times 10^{-10}$ m. (Recuerde: 1 pm $= 10^{-12}$ m). Sustituyendo estos datos en la ecuación, obtenemos

$$\Delta E = \frac{3(6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J s})^2}{8(9{,}109 \times 10^{-31}\,\text{kg})(1{,}00 \times 10^{-10}\,\text{m})^2} = 1{,}81 \times 10^{-17}\,\text{J}$$

Tomando la constante de Planck y este valor como energía del fotón, calculamos la frecuencia del fotón y la longitud de onda. Combinando estas etapas,

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{fotón}}} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J s} \times 3{,}00 \times 10^8\,\text{m s}^{-1}}{1{,}81 \times 10^{-17}\,\text{J}} = 11{,}0 \times 10^{-9}\,\text{m} = 11{,}0\,\text{nm}$$

Conclusión

Si necesitamos la energía del fotón en kJ mol^{-1}, tendríamos que multiplicar $1{,}8 \times 10^{-17}$ J por 10^{-3} kJ/J y $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule la longitud de onda del fotón emitido cuando un electrón en una caja de $5{,}0 \times 10^1$ pm de longitud cae desde el nivel $n = 5$ al nivel $n = 3$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un fotón de longitud de onda 24,9 nm excita un electrón en una caja monodimensional desde el estado fundamental al primer estado excitado. Estime la longitud de la caja.

8.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Para una partícula en una caja monodimensional, ¿en qué estado (valor de n) es mayor la probabilidad de encontrar la partícula a un cuarto de la longitud de la caja desde un extremo?

Funciones de onda del átomo de hidrógeno

En 1927, Schrödinger demostró que las funciones de onda de un sistema mecanocuántico pueden obtenerse resolviendo una ecuación de ondas que desde entonces es conocida como **ecuación de Schrödinger.** No entraremos en detalles de su solución sino

8.5 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuál es la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno?

Para obtener la ecuación de Schrödinger empezamos con la ecuación de una onda estacionaria en una dimensión:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi$$

La siguiente etapa consiste en sustituir la longitud de onda de una onda de materia, de acuerdo con la relación de De Broglie.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{h}p\right)^2\psi$$

Finalmente utilizamos la relación entre el momento y la energía cinética, ecuación (8.14), para obtener,

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E_k\psi$$

Esta es la ecuación de Schrödinger para una partícula libre que se mueve en una dimensión. Si la partícula está sometida a una fuerza, $V(x)$, tenemos

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E_{\text{total}}\psi$$

Al ampliar este tratamiento a tres dimensiones, obtenemos la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno o iones hidrogenoides, donde $V(r)$ es la energía potencial, $(-e)(Ze)/4\pi\epsilon_0 r$. Esta energía potencial es debida a la interacción del electrón, con carga $= -e$, y el núcleo de un átomo o ion, con carga Ze, (*Véase* el Apéndice B, pág. B-4).

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi$$

Esta es la ecuación que obtuvo Schrödinger, donde $\partial^2\psi/\partial x^2$ representa la segunda derivada de ψ respecto a x, manteniendo constantes las otras variables (y, z). Se utiliza la notación $\partial^2\psi/\partial x^2$ en lugar de $d^2\psi/dx^2$ porque ψ depende de más de una variable.

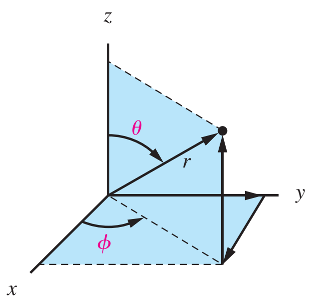
Siguiendo una sugerencia de Eugene Wigner, Schrödinger utilizó coordenadas esféricas para resolver la ecuación, en lugar de las coordenadas cartesianas que se han utilizado aquí. Es decir, que sustituyó los valores de x, y, z en función de coordenadas esféricas dadas en la Figura 8.22, donde se indican las relaciones algebraicas para las variables r, θ y ϕ. La ecuación que se obtiene es

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right] - \frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi$$

donde se ha sustituido la masa del electrón por la masa reducida del átomo, μ, que es más correcto:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{\text{núcleo}}}$$

Esta es la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas para un ion hidrogenoide de número atómico Z o para el átomo de hidrógeno si $Z = 1$. Las soluciones se muestran en la Tabla 8.1.



▲ FIGURA 8.22
Relación entre las coordenadas polares esféricas y las coordenadas cartesianas
Las coordenadas x, y, y z se expresan en función de la distancia r y los ángulos θ y ϕ.

únicamente describiremos e interpretaremos la solución utilizando las ideas introducidas en la discusión anterior.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno proporcionan las funciones de onda para el electrón en el átomo de hidrógeno. Estas funciones de onda se denominan **orbitales** para distinguirlas de las órbitas de la teoría de Bohr. La forma matemática de estos orbitales es más compleja que para la partícula en una caja, pero no obstante podemos interpretarlos de forma sencilla.

Las funciones de onda se analizan más fácilmente en función de las tres variables necesarias para definir un punto con respecto al núcleo. En el sistema habitual de coordenadas cartesianas, estas tres variables son las dimensiones x, y, z. En el sistema de coordenadas polares esféricas, las variables son, r, distancia desde el punto al núcleo, y los ángulos, θ (zeta), y ϕ (fi), que describen la orientación del eje radial r con respecto a los ejes x, y, z (*véase* la Figura 8.22). Cualquiera de estos sistemas de coordenadas podría utilizarse para resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, si bien en el sistema de coordenadas cartesianas los orbitales implicarían las tres variables x, y, z, en el sistema polar esférico, los orbitales, pueden expresarse mediante una función R que depende solo de r y una segunda función Y que depende de θ y ϕ. Es decir,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

La función $R(r)$ se denomina **función de onda radial**, y la función $Y(\theta, \phi)$ se denomina **función de onda angular**. Cada orbital tiene tres números cuánticos que lo definen, puesto que el átomo de hidrógeno es un sistema tridimensional. El conjunto particular de números cuánticos proporciona una forma particular a las funciones $R(r)$ y $Y(\theta, \phi)$.

Las densidades de probabilidad y la distribución espacial de estas densidades pueden obtenerse a partir de la forma de estas funciones. Primero discutiremos los números cuánticos y los orbitales que definen y después la distribución de densidades de probabilidad asociadas con los orbitales.

8.7 Números cuánticos y orbitales de los electrones

En la sección anterior establecimos que al determinar los tres números cuánticos de una función de ondas (ψ) obtenemos un orbital. Aquí analizamos las combinaciones de números cuánticos que conducen a diferentes orbitales. Aunque primero necesitamos conocer algo más sobre la naturaleza de estos tres números cuánticos.

Asignación de los números cuánticos

Las relaciones siguientes que implican a los tres números cuánticos surgen de la solución de la ecuación de ondas de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. En esta solución los valores de los números cuánticos se fijan en el *orden establecido.*

El primer número que ha de fijarse es el *número cuántico principal*, n, que puede tener solo un valor entero, positivo, distinto de cero.

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots \tag{8.15}$$

El segundo es el *número cuántico del momento angular orbital*, ℓ, que puede ser cero o un número entero positivo, pero no mayor de $n - 1$ (donde n es el número cuántico principal).

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots, n - 1 \tag{8.16}$$

El tercero es el *número cuántico magnético*, m_ℓ. Puede ser un número entero positivo o negativo, incluyendo el cero, que se encuentre en el intervalo $-\ell$ a $+\ell$ (donde ℓ es el número cuántico momento angular orbital).

$$m_\ell = -\ell, (-\ell + 1), \ldots, -2, -1, 0, 1, 2 \ldots, (\ell - 1), +\ell \tag{8.17}$$

EJEMPLO 8.10 Aplicación de las relaciones entre los números cuánticos

¿Puede tener un orbital los siguientes números cuánticos, $n = 2$, $\ell = 2$ y $m_\ell = 2$?

Planteamiento

Debemos determinar si el conjunto de números cuánticos está permitido por las reglas expresadas en las Ecuaciones (8.15), (8.16) y (8.17).

Resolución

No. El número cuántico ℓ no puede ser mayor que $n - 1$. Así, si $n = 2$, ℓ puede ser solamente 0 o 1. Si ℓ solo puede ser 0 o 1, m_l no puede ser 2; m_l debe ser 0 si $\ell = 0$ y puede ser -1, 0, $+1$, si $\ell = 1$.

Conclusión

Es importante que recordemos el significado físico de los diferentes números cuánticos, así como las reglas que relacionan sus valores. El número cuántico n define la distribución radial y la *distancia* media del electrón y por tanto es importante en la determinación de la *energía* del electrón. El número cuántico l define la distribución angular o *forma* de un orbital. Como veremos pronto, la relación entre los números cuánticos proporciona una organización lógica de los orbitales en capas y subcapas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Puede tener un orbital los números cuánticos $n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para un orbital con $n = 3$ y $m_\ell = -1$, ¿cuál(es) son los posibles valores de ℓ?

Capas y subcapas principales

Todos los orbitales con el mismo valor de n se encuentran en la misma **capa electrónica principal** o **nivel principal**, y todos los orbitales con los mismos valores de n y ℓ están en la misma **subcapa** o **subnivel**.

Las capas electrónicas principales se numeran de acuerdo con el valor de n. La primera capa principal está formada por orbitales con $n = 1$; la *segunda* capa principal, por orbitales con $n = 2$; y así sucesivamente. El valor de n está relacionado con la energía y con la distancia más probable del electrón al núcleo. Cuanto mayor es el valor de n, mayor es la energía electrónica y más lejos está el electrón del núcleo, por término medio. Por tanto el número cuántico principal tiene un significado físico, como los otros números cuánticos. El número cuántico ℓ determina la distribución angular, o *forma* de un orbital y m_ℓ determina la *orientación* del orbital.

El número de subcapas que se encuentran en una capa electrónica principal es igual al número de valores permitidos para el número cuántico del momento angular orbital, ℓ. En la primera capa principal, con $n = 1$, el único valor permitido para ℓ es 0, y hay una única capa. La segunda capa principal ($n = 2$), con los valores de ℓ permitidos 0 y 1, consiste en dos subcapas; la tercera capa principal ($n = 3$) tiene tres subcapas ($\ell = 0$, 1 y 2); y así sucesivamente. Dicho de otra manera, como hay n valores posibles para el número cuántico ℓ, es decir, 0, 1, 2, … $(n - 1)$, el número de subcapas en una capa principal es igual al número cuántico principal. Así hay una subcapa en la capa principal con $n = 1$, dos subcapas en la capa principal con $n = 2$, y así sucesivamente. El nombre dado a una subcapa, independientemente de la capa principal en la que se encuentre, depende del valor del número cuántico ℓ. Las primeras cuatro subcapas son

subcapa s	*subcapa p*	*subcapa d*	*subcapa f*
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$

El número de orbitales en una subcapa es igual al número de valores permitidos de m_ℓ para un valor particular de ℓ. Recuerde que los valores permitidos de m_l son 0, ±1, ±2, … $\pm\ell$, y puede verse que el número de orbitales en una subcapa es $2\ell + 1$. Los nombres de los orbitales son los mismos que los de las subcapas en las que aparecen.

orbitales s	*orbitales p*	*orbitales d*	*orbitales f*
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
$m_\ell = 0$	$m_\ell = 0, \pm1$	$m_\ell = 0, \pm1, \pm2$	$m_\ell = 0, \pm1, \pm2, \pm3$
un orbital *s* en una subcapa *s*	tres orbitales *p* en una subcapa *p*	cinco orbitales *d* en una subcapa *d*	siete orbitales *f* en una subcapa *f*

Para designar la capa principal en la que se encuentra una subcapa u orbital dado, utilizamos una combinación de un número y una letra. Por ejemplo, el símbolo 2*p* se utiliza para designar tanto la subcapa *p* de la segunda capa principal como cualquiera de los tres orbitales *p* en esta subcapa.

Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno, expresadas en julios, vienen dadas mediante una ecuación de aspecto conocido.

$$E_n = -2{,}178 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{n^2}\right) \text{J}$$

▶ En la Sección 8.10 y en el Capítulo 24 veremos que las energías de los orbitales de los átomos multielectrónicos también dependen de los números cuánticos ℓ y m_ℓ

Es la misma ecuación (8.5) que la obtenida por Bohr. Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno dependen únicamente del número cuántico principal, *n*. Esto significa que todas las subcapas dentro de una capa principal tienen la misma energía, así como todos los orbitales dentro de una subcapa. Los orbitales en el mismo nivel de energía se dice que son **degenerados**. La Figura 8.23 muestra un diagrama de niveles de energía y la ordenación de las capas y subcapas para un átomo de hidrógeno.

Algunos de los puntos discutidos en los párrafos anteriores se ilustran en el Ejemplo 8.11.

Capa | Subcapa

$n = 3$ | 3*s* — | 3*p* — — — | 3*d* — — — — —

$n = 2$ | *E* | 2*s* — | 2*p* — — —

$n = 1$ | 1*s* —

$\ell = 0$ | $\ell = 1$ | $\ell = 2$

Cada subcapa está formada por $(2\ell + 1)$ orbitales

▶ FIGURA 8.23
Capas y subcapas de un átomo de hidrógeno
Los orbitales del átomo de hidrógeno están organizados en capas y subcapas.

EJEMPLO 8.11 Relación entre los números cuánticos y la notación de los orbitales

Escriba la notación del orbital correspondiente a los números cuánticos: $n = 4$, $\ell = 2$ y $m_\ell = 0$

Planteamiento

Para escribir la notación de los orbitales se necesita recordar los convenios que relacionan los números cuánticos *n* y ℓ. Para el número cuántico *n* utilizamos únicamente el número, mientras que para el número cuántico ℓ, utilizamos las siguientes letras $\ell = 0$, *s*; $\ell = 1$, *p*; $\ell = 2$, *d* y así sucesivamente.

Resolución

El número cuántico magnético, m_l, no se refleja en la notación del orbital. El tipo de orbital viene determinado por el número cuántico ℓ. Como $\ell = 2$, el orbital es de tipo *d*. Como $n = 4$, la notación es 4*d*.

Conclusión

Este es otro tipo de problema en el que necesitamos haber memorizado las reglas de los números cuánticos y sus notaciones. Esta infomación es importante en los siguientes capítulos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la notación de un orbital que corresponde a los números cuánticos: $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 1$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba todas las combinaciones de números cuánticos que definan los orbitales del átomo de hidrógeno con la misma energía que el orbital 3*s*.

8.8 Interpretación y representación de los orbitales del átomo de hidrógeno

Nuestro principal objetivo es describir las distribuciones de densidad de probabilidad en tres dimensiones obtenidas para los diferentes orbitales en el átomo de hidrógeno. Utilizando la interpretación de Born de las funciones de onda (*véase* la Sección 8.6), podemos representar las densidades de probabilidad de los orbitales del átomo de hidrógeno como superficies que contienen la mayor parte de la probabilidad del electrón. Veremos que la densidad de probabilidad para cada tipo de orbital tiene su forma característica, y como todas las ondas, las densidades de probabilidad muestran nodos y diferentes comportamientos de fase. Al estudiar esta sección, es importante recordar que aunque se ofrezca algo más de información cuantitativa, el principal objetivo debe ser adquirir un buen conocimiento cualitativo que será el que se aplique posteriormente en la discusión de cómo los orbitales participan en el enlace químico.

A lo largo de esta discusión, recuerde que los orbitales son funciones de onda, es decir, soluciones matemáticas de la ecuación de ondas de Schrödinger. La función de ondas por sí misma no tiene significado físico, sin embargo, el cuadrado de la función de ondas, ψ^2, es una magnitud relacionada con las probabilidades. Las distribuciones de densidad de probabilidad basadas en ψ^2 son tridimensionales y son estas regiones tridimensionales a las que nos referimos, cuando hablamos habitualmente de la forma de un orbital.

◀ En el Capítulo 11 descubriremos las aplicaciones importantes de la función de onda ψ como base para discutir el enlace entre átomos.

Las formas de la función de onda radial $R(r)$ y la función de onda angular, $Y(\theta, \psi)$ para un electrón, en átomos hidrogenoides se muestran en la Tabla 8.1. Lo primero que se observa es que la parte angular de la función de onda para un orbital *s*,

TABLA 8.1 Las funciones de onda angular y radial de un átomo hidrogenoide

Parte angular $Y(\theta, \phi)$	Parte radial $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-6\sigma+\sigma^2)e^{-\sigma}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\sigma)\sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	
$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\phi$	
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}2\phi$	$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \cos\phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \operatorname{sen}\phi$	

$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$, es siempre la misma, independientemente del número cuántico principal. A continuación, observe que las partes angulares de los orbitales *p* y *d*, también son independientes del número cuántico *n*. Por tanto, todos los orbitales de un determinado tipo (*s, p, d, f*,), tienen el mismo comportamiento angular. También observe que las ecuaciones en la Tabla 8.1 están escritas en forma general y que incluyen el número atómico *Z*, lo que significa que las ecuaciones se aplican a cualquier átomo con un electrón, es decir, a un átomo de hidrógeno o a un hidrogenoide. Finalmente observe que el término σ que aparece en la tabla es igual a $2Zr/na_0$.

Para obtener la función de onda para un estado particular simplemente multiplicamos la parte radial por la parte angular. A continuación se aplicará esto a los tres tipos fundamentales de orbitales.

Orbitales *s*

Para obtener una función de onda completa para el orbital 1*s* del hidrógeno, utilizamos $Z = 1$ y $n = 1$, y combinamos las funciones de onda angular y radial. Los colores rojo (radial) y azul (angular) indican el origen de las dos partes de la función de ondas.

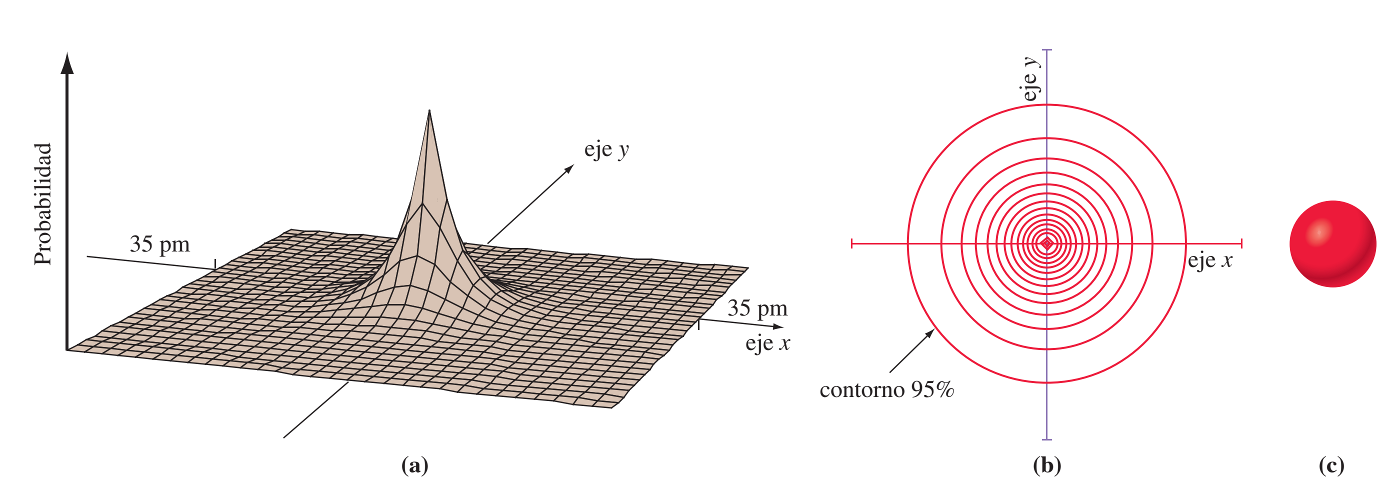
$$\psi(1s) = R(r) \times Y(\theta, \phi) = \frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{(\pi a_0^3)}}$$

El término a_0 tiene el mismo significado que en la teoría de Bohr; es el primer radio de Bohr, 53 pm. Elevando al cuadrado ψ (1*s*) obtenemos una expresión para la densidad de probabilidad de encontrar un electrón 1*s* a una distancia *r* del núcleo en un átomo de hidrógeno.

► $\psi^2(1s)$, es la densidad de probabilidad para un electrón 1*s* en *un* punto situado a una distancia *r* del núcleo. Igualmente importante es la distribución de densidad de probabilidad, que da la probabilidad total para *todos* los puntos a una distancia *r* del núcleo. En la Sección 8.10 veremos que esta distribución viene dada por $4\pi r^2\psi r^2$.

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0} \quad \textbf{(8.18)}$$

¿Cómo se puede representar ψ^2 en la expresión 8.18? Una forma es considerar un plano que pase a través del núcleo, por ejemplo el plano *xy* y representar las densidades de probabilidad electrónica, (ψ^2) como alturas perpendiculares por encima de los puntos del plano en los que puede encontrarse el electrón. La Figura 8.24(a) muestra el gráfico resultante que tiene forma de «colina» o cono simétrico (como un volcán) de densidades



▲ FIGURA 8.24
Tres representaciones de la densidad de probabilidad electrónica para el orbital 1*s*
(a) En este diagrama se representa la densidad de probabilidad por la altura sobre el plano *xy* (la elección del plano *xy* es arbitraria, se podría haber elegido cualquier plano). **(b)** Un mapa de contorno de la densidad de probabilidad del 95 % para el orbital 1*s* en el plano *xy*. **(c)** Una representación 3D a escala reducida del contorno del 95 % para el orbital 1*s*.

de probabilidad electrónica con el pico justo encima del núcleo. Se puede proyectar esta superficie tridimensional sobre un mapa de contorno bidimensional, como los mapas topográficos de la superficie de la tierra. El mapa de contorno de la «colina» de densidades de probabilidad electrónica se muestra en la Figura 8.24(b). Las líneas de contorno circular unen puntos con la misma densidad de probabilidad electrónica. Los contornos próximos al núcleo unen puntos de alta probabilidad de encontrar al electrón y los que están más apartados, corresponden a probabilidades más bajas. Una forma más sencilla de mostrar la probabilidad del electrón es seleccionar un contorno amplio que junto con todos los contornos dentro de él, comprenda un área de alta probabilidad de encontrar al electrón. El contorno elegido normalmente es el que comprende un área donde la probabilidad es del 95 por ciento. Este contorno descrito del 95 por ciento es para un plano que pasa por el núcleo pero un electrón en un orbital 1*s* se mueve en un espacio tridimensional. La superficie completa de probabilidad del 95 por ciento es una esfera, como se ve en la Figura 8.24(c).

Ahora vamos a considerar la función de ondas del orbital 2*s*.

$$\psi(2s) = R(r) \times Y(\theta,\phi) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{1}{a_0^{3/2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

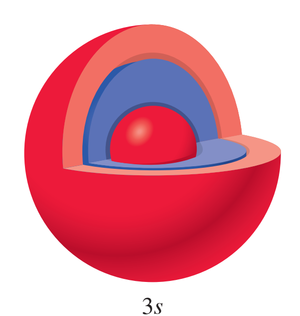
La densidad de probabilidad electrónica para el orbital 2*s* viene dado por

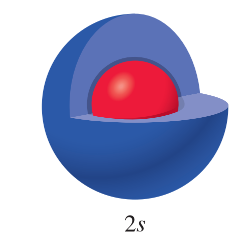
$$\psi^2(2s) = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} \qquad \textbf{(8.19)}$$

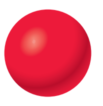
que cuando se compara con la expresión (8.18) para el orbital 1*s*, se observa que el electrón 2*s* tiende a estar más lejos del núcleo que el electrón 1*s* porque la exponencial ha cambiado de $-2r/a_0$ para el 1*s* (ecuación 8.18) a $-r/a_0$ para el orbital 2*s* (ecuación 8.19). La exponencial para el orbital 2*s* decae más lentamente que la del 1*s*.

El factor $\left(2-\frac{r}{a_0}\right)$ en la función de ondas 2*s* controla el signo de la función. Para valores pequeños de *r*, r/a_0 es menor que 2 y la función de ondas es positiva, pero para valores grandes de *r*, r/a_0 es mayor que 2 y la función de ondas es negativa. Para $r = 2a_0$ el factor preexponencial es cero y la función de ondas se dice que tiene un *nodo radial*. La funcion de ondas cambia de signo en este nodo radial.

El hecho de que la densidad de probabilidad electrónica del orbital 2*s* se extiende más allá del núcleo que la del orbital 1*s*, junto con la presencia del nodo, significa que el 95 por ciento de la esfera de densidad de probabilidad electrónica de un orbital 2*s* es mayor que la de un orbital 1*s* y contiene una esfera de probabilidad cero debida al nodo radial. Estas características se ilustran en la Figura 8.25 donde se comparan los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. Observe que el orbital 3s muestra dos nodos radiales y que es mayor que los orbitales 1*s* y 2*s*. El número de nodos aumenta al aumentar la energía, una característica de las ondas estacionarias de mucha energía. Para resaltar el cambio de signo al alejarse del núcleo, se ha adoptado el uso de diferentes colores. Así en la Figura 8.25 el orbital 1*s* es de color rojo, mientras que el orbital 2*s* empieza de color rojo y luego cambia a azul; finalmente el orbital 3s empieza de color rojo, cambia a azul y después otra vez a rojo, indicando la presencia de dos nodos radiales. Ahora analizaremos los orbitales *p*.







▲ FIGURA 8.25
Representaciones en tres dimensiones de la densidad de probabilidad electrónica del 95% para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*
Los tres primeros orbitales *s* del átomo de hidrógeno. Observe que el aumento de tamaño del contorno de la densidad de probabilidad del 95% aumenta del 1*s* al 2*s* y al 3*s*.

Orbitales *p*

La parte radial de $\psi(2p)$ para un átomo de hidrógeno es

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}$$

Así, el orbital 2p no tiene nodos radiales, para valores finitos de r. A diferencia de los orbitales s, que no son cero para $r = 0$, los orbitales p desaparecen asintóticamente para $r = 0$. Esta diferencia tendrá una consecuencia importante cuando consideremos los átomos multielectrónicos.

A diferencia de la función angular del orbital 2s, la parte angular del orbital 2p no es una constante sino una función de θ y ψ. Esto significa que la distribución de densidad de probabilidad de un orbital p no tiene simetría esférica; es decir, no tiene forma esférica. En la Tabla 8.1 se ve más fácilmente la forma funcional de la parte angular de la función de onda $2p_z$ que es proporcional a $\cos\theta$. Así, la función de onda $2p_z$ tiene un máximo angular a lo largo del eje z positivo, para $\theta = 0$ y $\cos 0 = +1$. A lo largo del eje z negativo, la función de onda p_z tiene su valor más negativo, para $\theta = \pi$ y $\cos \pi = -1$. El orbital se designa p_z porque la parte angular tiene su máximo valor a lo largo del eje z. En cualquier punto del plano xy, $\theta = \pi/2$ y $\cos\theta = 0$, por tanto, el plano xy es un nodo. Como este nodo aparece en la función angular, se le denomina *nodo angular*. Un análisis semejante para los orbitales p_x y p_y muestra que son similares al orbital p_z pero con nodos angulares en los planos yz y xz, respectivamente.

▶ Los nodos son los puntos en los que una función de onda cambia el signo. Sin embargo, aunque la función de onda 2p se haga cero para $r = 0$, y $r = \infty$, estos puntos no son verdaderos nodos porque la función de onda no cambia de signo en estos puntos. Estos puntos a veces se llaman *nodos triviales*.

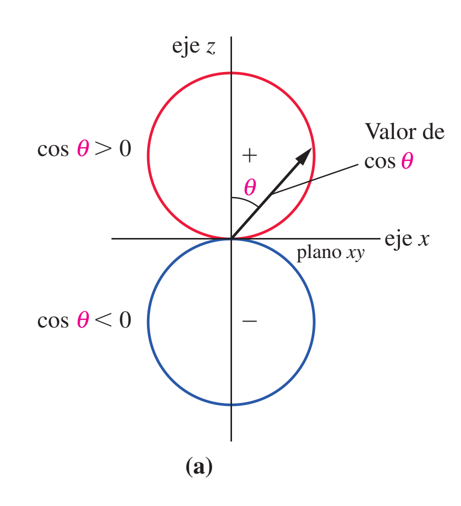
La Figura 8.26 muestra las dos formas de representar la parte angular de la función de onda p_z. En la Figura 8.26(a) se representa $\cos\theta$ en función de θ y resultan dos círculos tangentes. En la Figura 8.26(b), se representa la función $\cos^2\theta$ que está relacionada con la densidad de probabilidad angular, en función de θ dando lugar a una forma de doble gota. Se utilizan ambas representaciones. En la parte (a) lo que es importante resaltar es la periodicidad de la representación de $\cos\theta$ y en (b) la falta de periodicidad de $\cos^2\theta$, ya que es siempre positiva. Posteriormente, en el texto veremos que la periodicidad del orbital es importante en la comprensión del enlace químico.

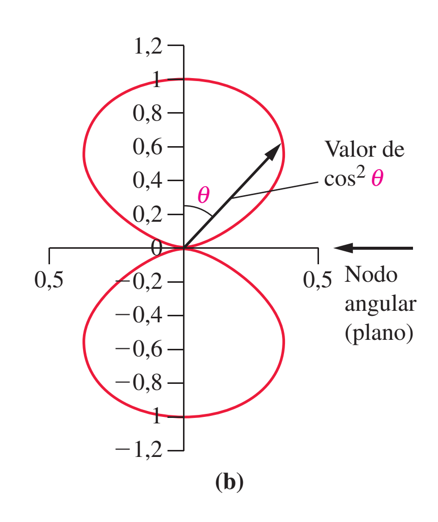
Mostrar simultáneamente las partes radial y angular de $\psi^2(2p)$ es más difícil de conseguir pero en la Figura 8.27 se intenta hacerlo para la superficie del 95 por ciento de probabilidad del orbital p_z En la Figura 8.28 se muestran los tres orbitales p y se ve que se dirigen a lo largo de los tres ejes perpendiculares del sistema cartesiano. Para indicar los cambios de signo de estos orbitales, de nuevo se utilizan los colores. Sin embargo debemos recordar que estos se refieren solo a las fases de la función de onda original, *no* a ψ^2.

Orbitales *d*

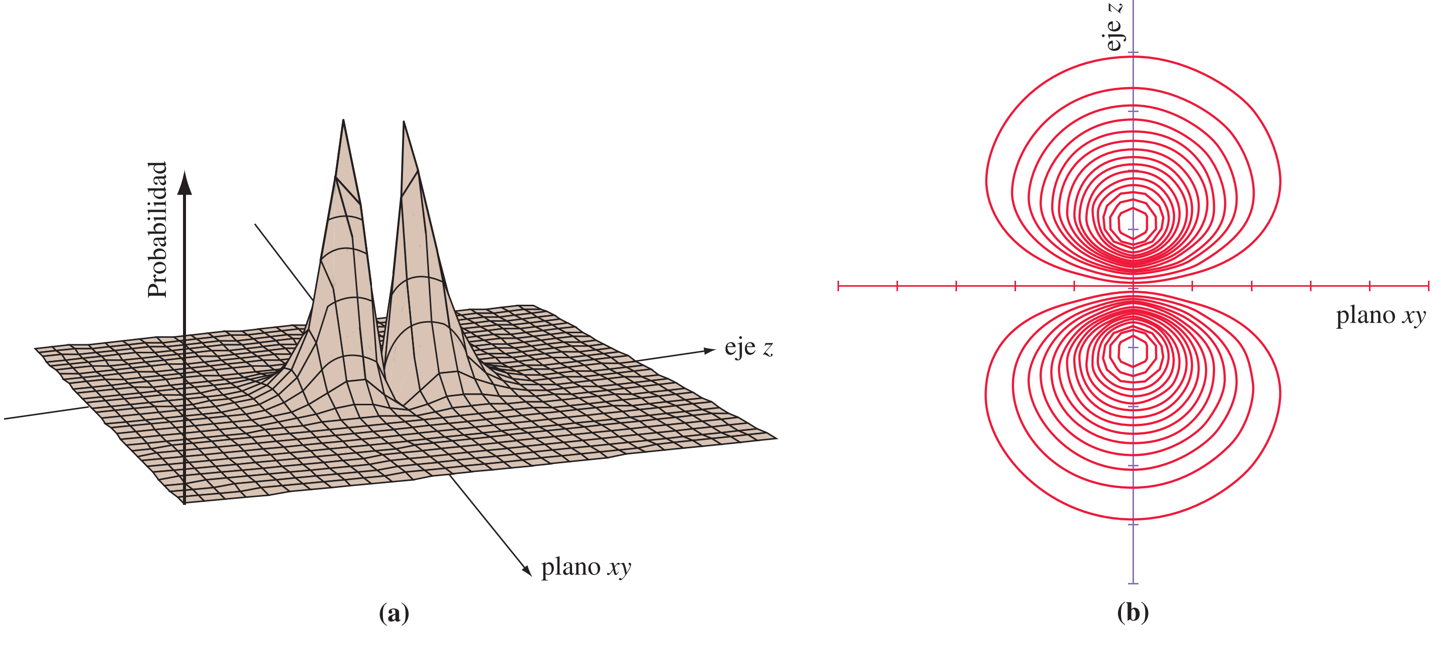
Los orbitales d aparecen por primera vez para $n = 3$. La función angular en estos casos posee dos nodos angulares, o nodos planos. Vamos a ilustrar esto con el orbital que tiene una función angular proporcional a

$$\text{sen}^2\,\theta \cos 2\phi$$

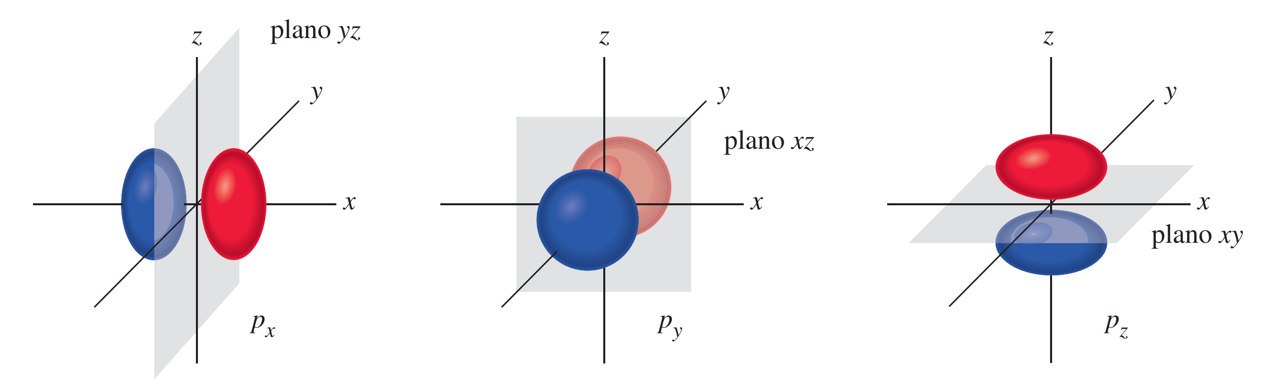




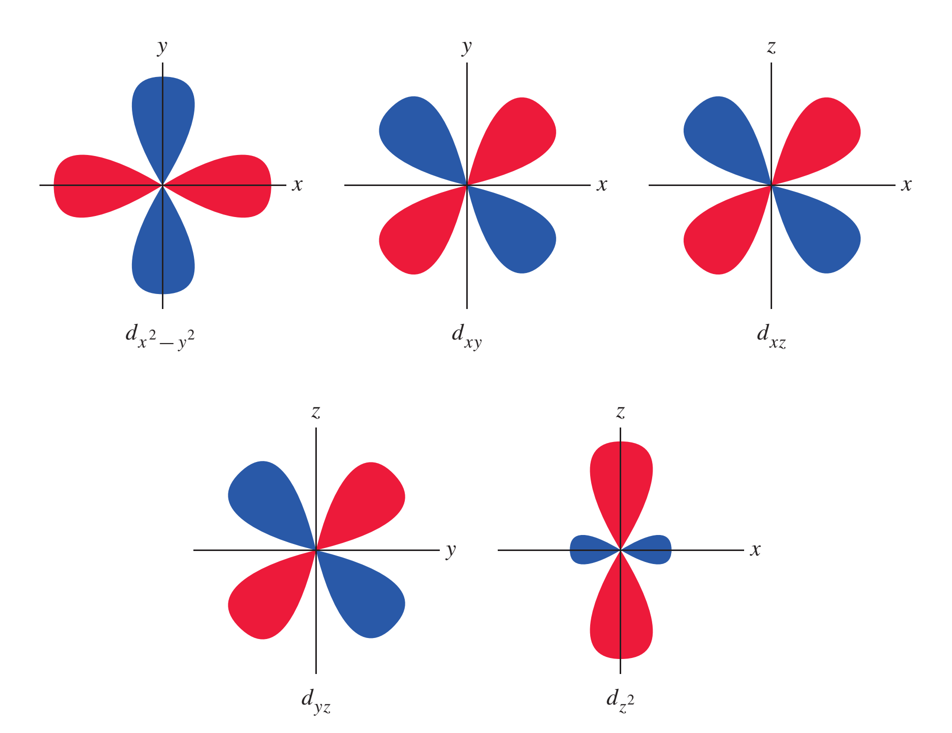
▶ FIGURA 8.26
Dos representaciones de la función angular orbital *p*
(a) Representación de $\cos\theta$ en el plano zx, que describe la parte angular de la función de onda $2p_z$. Observe la diferencia en el color de la función en los dos lóbulos que representan el signo de la función de onda angular. **(b)** Representación de $\cos^2\theta$ en el plano zx, que describe el cuadrado de la función de onda y que es proporcional a la densidad de probabilidad angular de encontrar al electrón.



▲ FIGURA 8.27
Tres representaciones de la probabilidad electrónica para un orbital 2*p*
(a) Se representa el valor de ψ^2 como una altura sobre un plano que pasa a través del núcleo, como el plano *xy*. El valor de ψ^2 es cero en el núcleo, aumenta hasta un máximo por cada uno de los lados y luego cae con la distancia (*r*) a lo largo de una línea que pasa a través del núcleo (es decir, a lo largo del eje *x*, *y* o *z*). **(b)** Una representación de contorno de la probabilidad electrónica en un plano que pasa por el núcleo, por ejemplo, el plano *xz*. **(c)** Las probabilidades y densidades de carga del electrón representadas en tres dimensiones. La mayor probabilidad de encontrar un electrón es dentro de los dos lóbulos de la región con forma de pesas. Observe que esta región *no* tiene simetría esférica. Observe también que la probabilidad desciende hasta hacerse cero en el plano sombreado, plano nodal, *xy*. Igual que con los orbitales 2*s* y 3*s*, los cambios de fase se indican con colores diferentes.



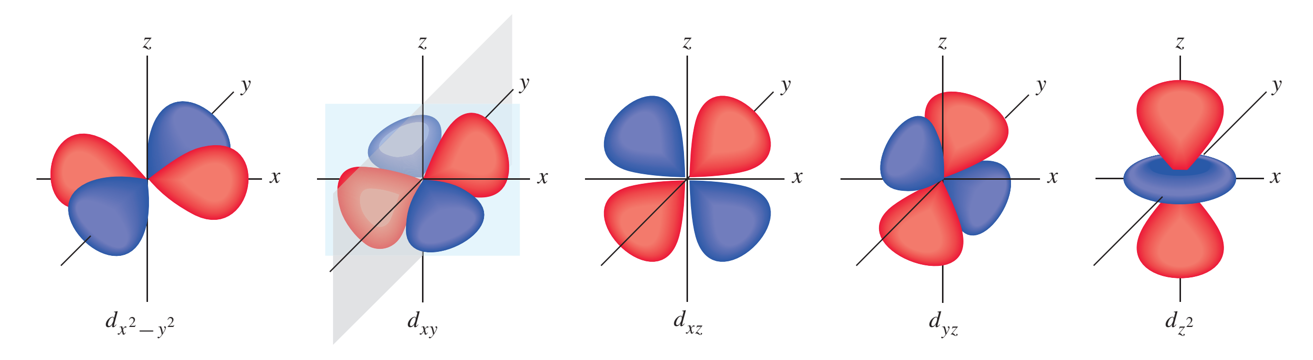
▲ FIGURA 8.28
Los tres orbitales 2*p*
Los orbitales *p* se representan normalmente dirigidos a lo largo de los ejes perpendiculares *x*, *y*, *z*, y los símbolos que se utilizan son p_x, p_y, p_z. El orbital p_z tiene $m_\ell = 0$. La situación con p_x y p_y es más compleja: cada uno de estos orbitales tiene contribuciones de $m_\ell = 1$ y $m_\ell = -1$. Lo más importante es reconocer que los orbitales *p* se presentan en grupos de tres y que pueden representarse con la orientación indicada aquí. En capas con números más altos los orbitales *p* tienen un aspecto algo diferente, pero utilizaremos estas formas generales para todos los orbitales *p*. Los colores de los lóbulos significan las diferentes signos de la función de onda original.



▲ FIGURA 8.29
Secciones de los cinco orbitales *d*
Representación en dos dimensiones de las secciones transversales de las funciones angulares de los cinco orbitales *d* en los planos indicados.

¿Cómo se podría visualizar esta función? Podemos hacerlo para $\theta = \pi/2$ y representando la función cos 2ϕ. Observe la Figura 8.22 y verá que el ángulo $\theta = \pi/2$ corresponde al plano *xy* de forma que se obtienen la sección de cruce que se muestra en la parte superior izquierda de la Figura 8.29. La función de onda muestra lóbulos positivos y negativos a lo largo de los ejes *x* e *y* indicados mediante los colores rojo y azul, respectivamente. Este orbital, en común con los otros orbitales *d* es una función de dos de las tres variables (*x*, *y*, *z*). Se designa por $d_{x^2-y^2}$. Los otros orbitales *d*, son d_{xy}, d_{xz} d_{yz}, y d_{z^2}, cuyas secciones por un plano se muestran en la Figura 8.29. Observamos que cuatro de ellos tienen la misma forma básica con diferente orientación respecto a los ejes y que el orbital d_{z^2} tiene una forma bastante diferente.

Las superficies que encierran el 95 por ciento de probabilidad de los cinco orbitales *d* se muestran en la Figura 8.30. Se puede ver que dos de los orbitales *d*, ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) están dirigidos a lo largo de los tres ejes perpendiculares cartesianos y los tres restantes, (d_{xy},



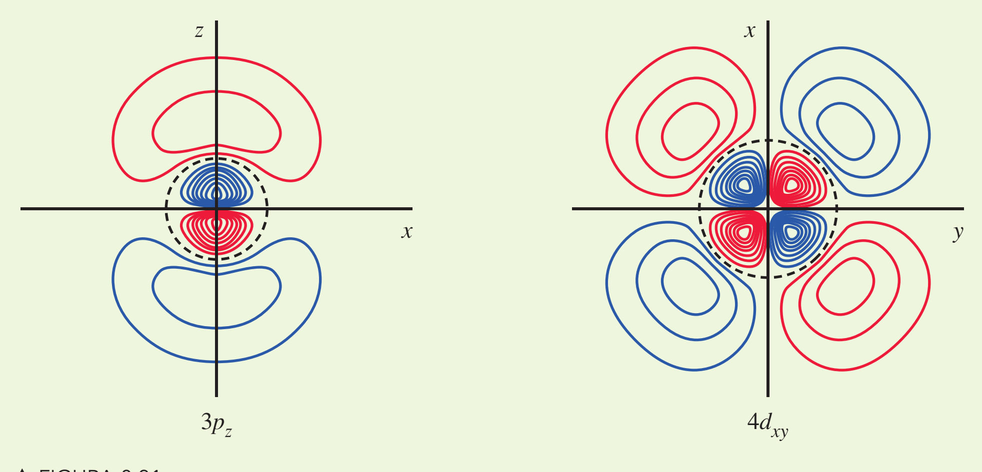
▲ FIGURA 8.30
Representaciones de los cinco orbitales *d*
Las designaciones *xy*, *xz*, *yz* y demás, se relacionan con los valores del número cuántico m_ℓ, pero esto es un detalle que no se desarrolla en el texto. El número de superficies nodales para un orbital es igual al número cuántico ℓ. Para los orbitales *d* hay dos superficies nodales. Aquí se muestran los planos nodales para el orbital d_{xy}. (Las superficies nodales para el orbital d_z^2 son cónicas.)

d_{xz} y d_{yz}) se colocan entre estos tres ejes cartesianos. De nuevo, los signos de los lóbulos de la función de onda original se indican con diferentes colores. Los orbitales *d* son importantes en la comprensión de la química de los metales de transición como veremos en el Capítulo 23.

8.6 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué aspecto tienen los orbitales $3p_z$ y $4d_{xy}$?

Cuando se consideran las formas de los orbitales atómicos con número cuántico principal más alto, podemos considerar lo que ya hemos discutido e incluir los nodos radiales extra. Por ejemplo, el orbital $3p_z$ tiene un total de dos nodos (número de nodos = $n - 1$); uno de estos nodos corresponde al nodo angular de la parte angular de la función de ondas $3p_z$ de forma que la parte radial de la función de onda también tendrá un nodo. La Figura 8.31 muestra el contorno de la función de onda $3p_z$ en el plano *xz* del mismo tipo que la representación de la Figura 8.27(b). Se puede observar que el orbital $3p_z$ tiene la misma forma general que el orbital $2p_z$ debido al nodo angular pero el nodo radial aparece como un círculo discontinuo (*véase* la Figura 8.31). El aspecto del orbital $3p_z$ es como un orbital *p*, más pequeño, y dentro de otro mayor. De forma semejante, el orbital $4d_{xy}$ se parece a un orbital d_{xy}, más pequeño y dentro de otro mayor. En la Figura 8.31 el nodo radial se indica mediante un círculo discontinuo y la presencia del nodo, por el cambio de color. Esta idea nos permite representar los orbitales de número cuántico principal creciente.



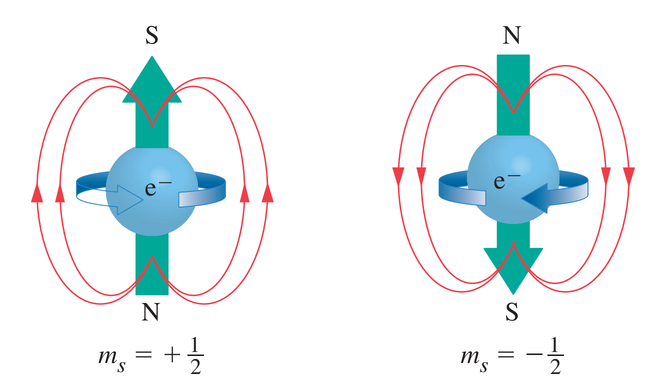
▲ FIGURA 8.31
Representaciones de contorno de los orbitales $3p_z$ y $4d_{xy}$
Los signos relativos de estos orbitales se representan por los colores rojo y azul. Los nodos radiales se representan por círculos discontinuos.

8.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué tipo de orbital tiene tres nodos angulares y un nodo radial?

8.9 Espín del electrón. Un cuarto número cuántico

La mecánica ondulatoria proporciona tres números cuánticos con los que podemos desarrollar una descripción de los orbitales electrónicos. En 1925, George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron que algunas características sin explicar del espectro

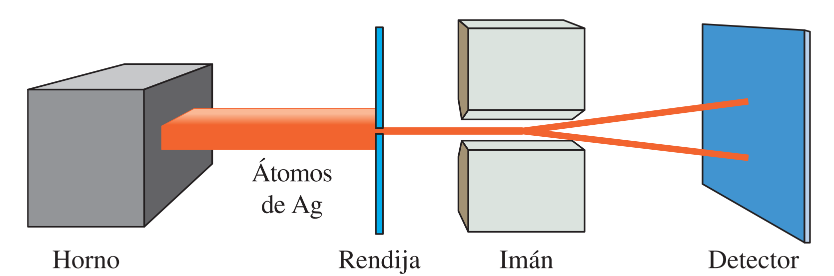


▲ FIGURA 8.32
Visualización del espín del electrón
Se muestran dos posibilidades para el espín del electrón con sus campos magnéticos asociados. Dos electrones con espines opuestos tienen campos magnéticos opuestos que se anulan, por tanto no hay campo magnético neto para el par.

del hidrógeno podrían comprenderse suponiendo que un electrón actúa como si girase sobre sí mismo, igual que la Tierra gira sobre su eje. La Figura 8.32 sugiere que hay dos posibilidades para el **giro del electrón.** Estas dos posibilidades requieren un nuevo número cuántico, el número cuántico de espín del electrón, m_s. Este número cuántico de espín del electrón puede tener un valor de $+\frac{1}{2}$ (indicado también por la flecha ↿) o $-\frac{1}{2}$ (indicado por la flecha ⇂); el valor de m_s es independiente de los otros tres números cuánticos.

¿Cuál es la evidencia de la existencia del espín del electrón? Aunque se diseñó con otro propósito, parece que un experimento realizado por Otto Stern y Walter Gerlach en 1920, proporcionó esta prueba (*véase* la Figura 8.33). Se vaporizó plata en un horno y se hizo pasar un haz de átomos de plata a través de un campo magnético no uniforme. El haz se desdobla en dos. A continuación se da una explicación simplificada.

1. Un electrón, debido a su espín, genera un campo magnético.
2. Un par de electrones con espines opuestos no tiene campo magnético neto.
3. En un átomo de plata, 23 electrones tienen un espín de un tipo y 24 del tipo opuesto. La dirección del campo magnético neto producido depende solamente del espín del electrón desapareado.
4. En un haz con un gran número de átomos de plata existe la misma probabilidad de que el electrón desapareado tenga un espín $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. El campo magnético inducido por los átomos de plata interacciona con el campo no uniforme y el haz de átomos de plata se desdobla en dos haces.



▲ FIGURA 8.33
El experimento de Stern-Gerlach
Los átomos de Ag vaporizados en el horno se coliman en un haz por una rendija y este haz pasa a través de un campo magnético no uniforme. El haz se desdobla en dos. El haz de átomos no estaría sometido a una fuerza si el campo magnético fuera uniforme. La intensidad del campo debe ser mayor en unas direcciones que en otras.

Estructura electrónica del átomo H: Representación de los cuatro números cuánticos

Ahora que hemos descrito los cuatro números cuánticos, podemos presentarlos juntos para describir la estructura electrónica del átomo de hidrógeno. El electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental se encuentra en el nivel de energía más bajo. Esto corresponde al número cuántico principal $n = 1$, y puesto que la primera capa principal contiene solo un orbital s, el número cuántico orbital es $l = 0$. El único valor posible para el número cuántico magnético es $m_l = 0$. Cualquiera de los dos estados de espín son posibles para el electrón y no podemos saber cuál es excepto haciendo un experimento como el de Uhlenbeck y Goudsmit. Por lo tanto,

$$n = 1 \qquad \ell = 0 \qquad m_\ell = 0 \qquad m_s = +\frac{1}{2} \text{ o } -\frac{1}{2}$$

Los químicos suelen afirmar que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental está en el orbital 1s, o que es un electrón 1s, y lo representan mediante la notación

$$1s^1$$

en donde el superíndice 1 indica un electrón en el orbital 1s. Ambos estados del espín están permitidos, pero no designamos el estado del espín en esta notación.

RECUERDE

que los orbitales son funciones matemáticas y no regiones físicas en el espacio. Sin embargo, es habitual referirse a un electrón que se describe por un orbital particular como que se encuentra «en el orbital».

En los estados excitados del átomo de hidrógeno, el electrón ocupa orbitales con valores mayores de n. Así, cuando el electrón se excita al nivel $n = 2$, puede ocupar el orbital 2s o uno de los orbitales 2p; todos tienen la misma energía. Puesto que la densidad de probabilidad se extiende más lejos del núcleo en los orbitales 2s y 2p que en el orbital 1s, el átomo en el estado excitado es mayor que el átomo en el estado fundamental. Los estados excitados indicados pueden representarse en la forma

$$2s^1 \text{ o } 2p^1$$

En las secciones restantes del capítulo trataremos de aplicar esta discusión a las estructuras electrónicas de átomos que tienen más de un electrón, átomos *multielectrónicos*.

Ejemplo 8.12 Elección de la combinación apropiada de los cuatro números cuánticos: n, ℓ, m_ℓ y m_s

Identifique el conjunto correcto de números cuánticos (n, l, m_l y m_s) e indique la notación del orbital correspondiente:

$$(2, 1, 0, 0) \quad \left(2, 0, 1, \frac{1}{2}\right) \quad \left(2, 2, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(2, -1, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(2, 1, 0, -\frac{1}{2}\right)$$

Planteamiento

Sabemos que si n =2, l tiene dos valores posibles: 0 o 1. El intervalo de valores para m_l viene dado por la ecuación (8.17) y $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Con esta información, puede decidir cuál es la combinación correcta.

Resolución

(n, ℓ, m_ℓ, m_s)	**Comentario**
$(2, 1, 0, 0)$	El valor de m_s es incorrecto.
$\left(2, 0, 1, \frac{1}{2}\right)$	El valor de m_ℓ es incorrecto.
$\left(2, 2, 0, \frac{1}{2}\right)$	El valor de ℓ es incorrecto.
$\left(2, -1, 0, \frac{1}{2}\right)$	El valor de ℓ es incorrecto.
$\left(2, 1, 0, -\frac{1}{2}\right)$	Todos los números cuánticos son correctos.

(continúa)

La combinación correcta de números cuánticos es $n = 2, \ell = 1, m_\ell = 0$, y $m_s = -\frac{1}{2}$, que corresponde al orbital $2p$.

Conclusión

La combinación correcta de números cuánticos que hemos identificado para un electrón en un orbital $2p$ es una de las seis posibles combinaciones. Las otras cinco combinaciones para un electrón en un orbital $2p$ son $\left(2, 1, 0, \frac{1}{2}\right)$, $\left(2, 1, -1, -\frac{1}{2}\right)$, $\left(2, 1, -1, \frac{1}{2}\right)$, $\left(2, 1, 1, -\frac{1}{2}\right)$, y $\left(2, 1, 1, \frac{1}{2}\right)$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos (n, l, m_l y m_s) no es correcto y por qué.

$$(3, 2, -2, 1) \quad \left(3, 1, -2, \frac{1}{2}\right) \quad \left(3, 0, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(2, 3, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(1, 0, 0, -\frac{1}{2}\right) \quad \left(2, -1, -1, \frac{1}{2}\right)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Identifique el error en cada uno de los siguientes conjuntos de números cuánticos:

$$(2, 1, 1, 0) \quad \left(1, 1, 0, \frac{1}{2}\right) \quad \left(3, -1, 1, -\frac{1}{2}\right) \quad \left(0, 0, 0, -\frac{1}{2}\right) \quad \left(2, 1, 2, \frac{1}{2}\right)$$

8.10 Átomos multielectrónicos

Schrödinger desarrolló su ecuación de ondas para el átomo de hidrógeno, un átomo que contiene solamente un electrón. Para los átomos multielectrónicos aparece un nuevo factor: las repulsiones mutuas entre los electrones. La repulsión entre los electrones se traduce en que los electrones en un átomo multielectrónico tratan de permanecer alejados de los demás y sus movimientos se enredan mutuamente. El procedimiento aproximado adoptado para resolver este problema de varias partículas es considerar a los electrones, uno por uno, en el entorno establecido por el núcleo y el resto de electrones. Cuando se hace esto, los orbitales que se obtienen para los electrones son del mismo tipo que los obtenidos para el átomo de hidrógeno; se llaman orbitales *hidrogenoides*. Comparados con el átomo de hidrógeno, las partes angulares de los orbitales de un átomo multielectrónico no cambian, pero las partes radiales son diferentes.

RECUERDE

que las funciones de onda orbital se extienden a distancia mayor del núcleo a medida que n aumenta. Así, un electrón en un orbital $3s$ o $3p$ tiene una probabilidad mayor de encontrarse más lejos del núcleo que un electrón en un orbital $1s$.

Hemos visto que la solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno proporciona las energías de los orbitales y que todos los orbitales con el mismo número cuántico principal n son degenerados, es decir, tienen la misma energía. En un átomo de hidrógeno, los orbitales $2s$ y $2p$ son degenerados, así como los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$.

En los átomos multielectrónicos, la fuerza atractiva del núcleo a un electrón dado aumenta con la carga nuclear. Como resultado encontramos que las energías son más bajas, más negativas, al aumentar el número atómico del átomo. Además, en los átomos multielectrónicos, las energías de los orbitales dependen del tipo de orbital; los orbitales con valores diferentes de ℓ dentro de una misma capa principal no son degenerados.

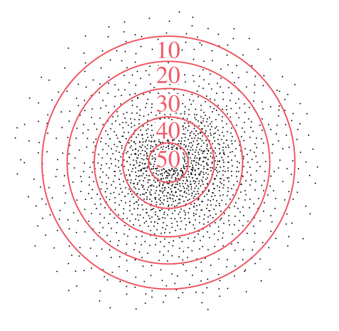
Penetración y apantallamiento

Piense en la fuerza atractiva del núcleo atómico y un electrón particular situado a cierta distancia del núcleo. Los electrones en los orbitales más próximos al núcleo *apantallan* al núcleo de los electrones más externos. En efecto, el apantallamiento de electrones reduce la eficacia de la atracción del núcleo hacia el electrón más distante. Reducen de forma efectiva la carga nuclear.

La reducción de la carga nuclear depende del tipo de orbitales en los que se encuentran los electrones más internos y del tipo de orbital donde se encuentra el electrón apantallado. Hemos visto que los electrones de los orbitales s tienen una alta densidad de probabilidad en el núcleo, mientras que los orbitales p y d tienen densidades de probabilidad

cero en el núcleo. Así, los electrones en los orbitales *s* son más efectivos apantallando el núcleo a los electrones más externos, que los electrones en los orbitales *p* o *d*. Esta capacidad de los electrones en orbitales *s* que les permite estar próximos al núcleo se denomina *penetración*. Un electrón en un orbital con buena penetración apantalla mejor que uno con baja penetración.

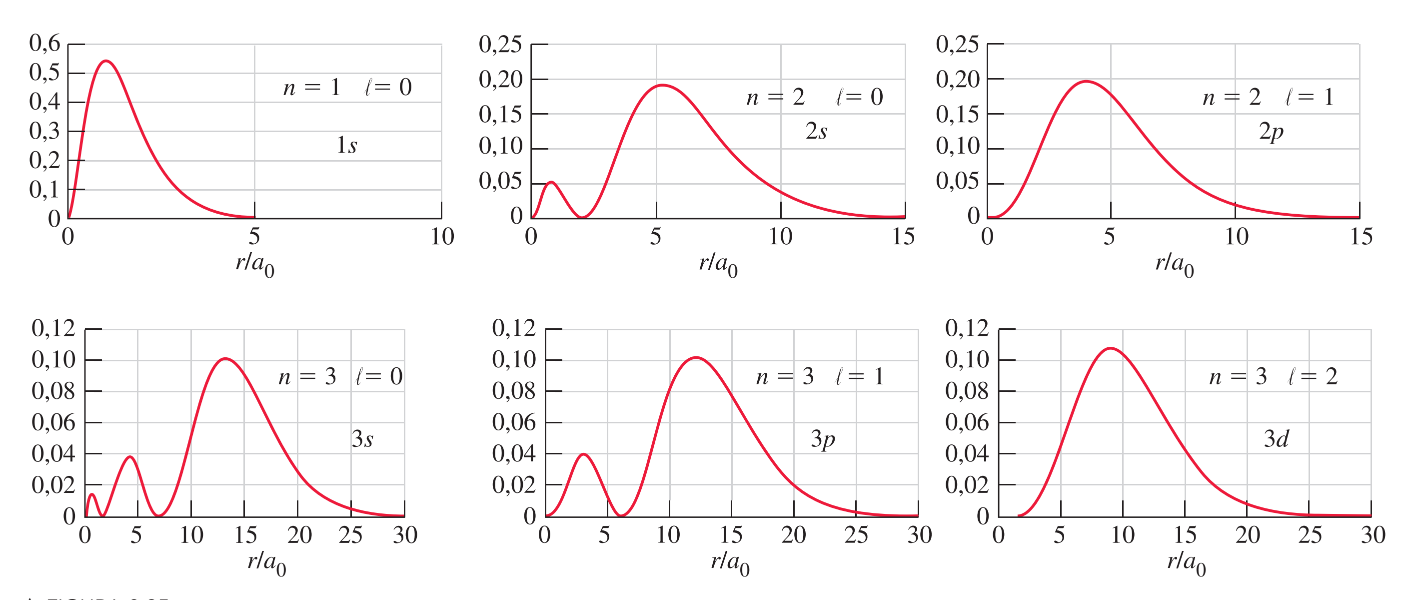
Necesitamos considerar un nuevo tipo de distribución de probabilidad para describir la penetración hacia el núcleo de los electrones en los orbitales. Aún más que considerar la probabilidad en un punto, como hicimos para atribuir las formas tridimensionales a los orbitales, necesitamos considerar la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar en una capa esférica de radio r y un espesor infinitesimal. Este tipo de probabilidad se denomina *distribución de probabilidad radial* y se encuentra multiplicando la densidad de probabilidad radial, $R^2(r)$ por el factor $4\pi r^2$, el área de una esfera de radio r. La Figura 8.34 ofrece una analogía con una diana que podría ayudar a distinguir entre probabilidad en un punto y probabilidad en una región del espacio.



▲ FIGURA 8.34
Analogía entre una diana y un orbital 1*s*
Imagine que se lanza 1500 veces un dardo (electrón) a una diana. El tablero contiene el 95% de todos los agujeros; luego es semejante al orbital 1*s*. ¿Dónde acertará con más probabilidad un nuevo lanzamiento de dardo? El número de agujeros por unidad de área es mayor en la región «50», es decir, la región 50 tiene la mayor densidad de probabilidad. Sin embargo, la puntuación más probable es «30», debido a que el área de impacto más probable está en el anillo «30» y no en el anillo 50, que es menor que el anillo 30. El *anillo* 30 sobre la diana es análogo a la *capa* esférica de radio 53 pm dentro de la amplia esfera que representa al orbital 1*s*.

La magnitud $4\pi r^2 \times R^2(r)$ proporciona una visión diferente del comportamiento del electrón. En la Figura 8.35 están representadas las distribuciones de probabilidad radial para algunos orbitales hidrogenoides. La densidad de probabilidad radial $R^2(r)$ para un orbital 1*s* predice que la probabilidad máxima para un electrón 1*s* está *en* el núcleo. Sin embargo, debido a que el volumen de esta región es infinitamente pequeña ($r = 0$), la distribución de probabilidad radial $[4\pi r^2 \times R^2(r)]$ es cero en el núcleo. El electrón en un átomo de hidrógeno se encuentra con más probabilidad a 53 pm del núcleo; esto es, donde la distribución de probabilidad radial alcanza un máximo. Este es el mismo radio que el de la primera órbita de Bohr. La superficie límite que encierra el 95 por cierto de la probabilidad de encontrar un electrón (*véase* la Figura 8.25) es una esfera mucho mayor, con un radio de aproximadamente 141 pm.

Comparando las curvas de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* encontramos que un electrón 1*s* tiene una probabilidad mayor de estar cerca del núcleo que un electrón 2*s*, que a su vez, tiene una probabilidad mayor que un electrón 3*s*. Comparando los orbitales 2*s* y 2*p*, un electrón 2*s* tiene una probabilidad mayor de estar cerca del núcleo que un electrón 2*p*. El electrón 2*s* muestra mayor penetración que el electrón 2*p*. Los electrones que tienen un alto grado de penetración efectiva-



▲ FIGURA 8.35
Distribuciones de probabilidad radial
Gráficas de $4\pi r^2 R^2(r)$ en función de r para los orbitales de las tres primeras capas. Observe que cuanto menor es el número cuántico del momento angular orbital, el electrón se sitúa a una distancia menor del núcleo. Así, los electrones *s* penetran más y están menos apantallados del núcleo que los electrones de los otros orbitales para el mismo valor de *n*.

mente «bloquean la vista» de un electrón en un orbital más externo «que mira» al núcleo.

La carga nuclear que un electrón experimentaría si no intervinieran los electrones es Z, el número atómico. La carga nuclear que un electrón experimenta realmente se reduce hasta un valor de $\mathbf{Z_{ef}}$ al intervenir los electrones, denominada **carga nuclear efectiva**. Cuanto menor es la carga nuclear con que un electrón exterior «ve» (es decir, más pequeño es el valor de Z_{ef}), más pequeña es la atracción del electrón por el núcleo y por tanto, *más alta* es la energía del orbital en el que se encuentra el electrón.

RECUERDE
que la energía de un orbital (E_n) viene dada por la proporcionalidad $E_n \propto -\frac{Z_{ef}^2}{n^2}$, de forma semejante a la Ecuación 8.9

Para resumir, comparando un electrón p y un electrón s en la misma capa principal, el electrón s es más penetrante y está menos apantallado. El electrón s experimenta una carga Z_{ef} mayor, se encuentra más sujeto y se encuentra en un nivel de energía más bajo que un electrón p. De forma análoga, para una misma capa principal, el electrón p está en un nivel de energía más bajo que un electrón d. Así, el nivel de energía de una capa principal se desdobla en niveles separados o subniveles. No hay más desdoblamiento de energías dentro de una subcapa, debido a que todos los orbitales en la subcapa tienen las mismas características radiales y por tanto experimentan la misma carga nuclear efectiva, Z_{ef}. Como resultado, los tres orbitales p de una capa principal tienen la misma energía; los cinco orbitales d tienen la misma energía; y así sucesivamente.

En unos pocos casos, el efecto combinado del espaciado decreciente entre niveles de energía sucesivos para números cuánticos más altos (debido a la dependencia de la energía con $1/n^2$) y al desdoblamiento de los niveles de energía de las subcapas (debido al apantallamiento y penetración) hace que algunos niveles de energía se solapen. Por ejemplo, debido a la penetración extra de un electrón 4*s* sobre el de un electrón 3*d*, la energía del nivel 4*s* está por debajo del nivel 3*d*, a pesar de su número cuántico principal n más alto (*véase* la Figura 8.36). En las próximas secciones, veremos algunas consecuencias del desdoblamiento de los niveles de energía en la relación entre las estructuras electrónicas de los átomos y su posición en la tabla periódica.

▲ FIGURA 8.36
Diagrama de niveles de energía de los orbitales de las tres primeras capas electrónicas
Se muestran los niveles de energía para un átomo de hidrógeno (izquierda) y tres átomos plurielectrónicos (derecha). Cada átomo plurielectrónico tiene su propio diagrama de niveles de energía. Observe que para el átomo de hidrógeno las energías de los orbitales dentro de una capa principal, por ejemplo 3*s*, 3*p*, 3*d*, son las mismas (degeneradas), pero en los átomos plurielectrónicos están muy separados. Otra característica del diagrama es la continua disminución de las energías de todos los orbitales al aumentar el número atómico. Por último, observe que el orbital 4*s* está a una energía más baja que el 3*d*.

8.11 Configuraciones electrónicas

La **configuración electrónica** de un átomo es la distribución de los electrones entre los diferentes orbitales en las capas principales y las subcapas. En los capítulos siguientes veremos que muchas de las propiedades físicas y químicas de los elementos pueden relacionarse con las configuraciones electrónicas. En esta sección veremos cómo los resultados de la mecánica ondulatoria, expresada como un conjunto de reglas, nos puede ayudar a escribir las configuraciones electrónicas probables de los elementos.

Reglas para la distribución de los electrones en los orbitales

1. **Los electrones ocupan los orbitales de forma que se minimice la energía del átomo.** La Figura 8.36 sugiere el orden en el que los electrones ocupan las subcapas en las capas electrónicas principales; primero la 1*s*, después 2*s*, 2*p*, y así sucesivamente. El orden exacto de llenado de los orbitales se estableció *experimentalmente*, principalmente mediante estudios espectroscópicos y magnéticos, y es el orden, basado en la experiencia, que debemos seguir al asignar las configuraciones electrónicas a los elementos. Excepto para unos pocas excepciones, el orden de llenado de los orbitales es

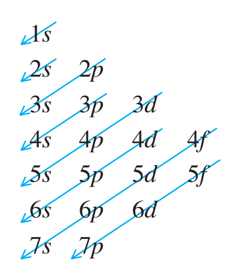
$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p \quad \textbf{(8.20)}$$

   Algunos estudiantes ven en el diagrama dibujado en la Figura 8.37 una forma útil de recordar este orden, pero el método mejor para establecer el orden de llenado de los orbitales está basado en la tabla periódica, como se verá en la Sección 8.12.

◀ Este orden de llenado corresponde aproximadamente al orden de energía creciente de los orbitales, pero el principio general que gobierna el orden de llenado de los orbitales es que la energía del átomo en su conjunto debe mantenerse mínima.

2. **El principio de exclusión de Pauli: dos electrones de un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.** En 1926, Wolfgang Pauli explicó las características complejas de los espectros de emisión producidos por los átomos en presencia de campos magnéticos proponiendo que dos electrones en un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. Los tres primeros números cuánticos, n, l, y m_l, determinan un orbital específico. Dos electrones pueden tener estos tres números cuánticos iguales; pero si es así, deben tener valores diferentes de m_s, el número cuántico de espín. Otra forma de establecer este resultado es que *solamente dos electrones pueden ocupar el mismo orbital y que estos electrones deben tener espines opuestos.*

   Debido al límite de dos electrones por orbital, la capacidad de una subcapa de electrones puede obtenerse tomando *el doble* del número de orbitales en la subcapa. Así, la subcapa *s* consiste en *un* orbital con una capacidad de *dos* electrones; la subcapa *p* consiste en *tres* orbitales con una capacidad total de *seis* electrones; y así sucesivamente.



▲ FIGURA 8.37
Orden de llenado de las subcapas electrónicas
Empezando con la línea superior, siga las flechas y el orden obtenido es el mismo que el de la Expresión (8.20).

3. **Cuando hay orbitales con la misma energía (degenerados), los electrones ocupan inicialmente estos orbitales de forma individual.** Como resultado de esta regla, conocida como **regla de Hund**, un átomo tiende a tener tantos electrones desapareados como sea posible. Este comportamiento puede racionalizarse diciendo que los electrones, debido a que todos llevan la misma carga eléctrica, intentan estar tan separados entre sí como sea posible. Esto se consigue situándose en orbitales vacíos de energía similar en lugar de emparejarse con otros electrones que están en orbitales semillenos.

Representación de las configuraciones electrónicas

Antes de asignar las configuraciones electrónicas a los átomos de los diferentes elementos, necesitamos introducir métodos para representar estas configuraciones. La configuración electrónica de un átomo de carbono se muestra de tres formas diferentes:

notación spdf (condensada): C $1s^2 2s^2 2p^2$

notación spdf (expandida): C $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

diagrama de orbitales C

↑↓	↑↓	↑	↑	
1*s*	2*s*	2*p*		

En cada uno de estos métodos asignamos seis electrones porque el número atómico del carbono es 6. Dos de estos electrones están en la subcapa 1*s*, dos en la 2*s*, y dos en la 2*p*. La ***notación*** condensada ***spdf*** solamente indica el número total de electrones en cada

▶ Cuando se utilizan tablas, como en el Apéndice D, las configuraciones electrónicas se escriben normalmente con la notación condensada *spdf*.

subcapa; no muestra cuántos electrones se distribuyen entre los orbitales de igual energía. En la **notación expandida *spdf***, se tiene en cuenta la regla de Hund para la asignación de electrones a la subcapa 2*p*, dos orbitales 2*p*, cada uno de ellos ocupado por un solo electrón y un orbital 2*p* permanece vacío. En el **diagrama de orbitales** cada subcapa se descompone en orbitales individuales, que se representan por cajas. Esta notación es semejante a un diagrama de niveles de energía, excepto en que la dirección de energía creciente es de izquierda a derecha en lugar de vertical.

Los electrones en los orbitales se indican mediante flechas. Una flecha apuntando hacia arriba corresponde a un tipo de espín $(+\frac{1}{2})$ y una flecha apuntando hacia abajo al otro tipo $(-\frac{1}{2})$. Los electrones que se encuentran en un mismo orbital con los espines en oposición (opuestos), se dice que están *apareados* (↑↓). Los electrones en los orbitales 1*s* y 2*s* del átomo de carbono están apareados. Los electrones en diferentes orbitales de la misma subcapa ocupados individualmente tienen espines iguales o *paralelos* (las flechas apuntan en la misma dirección). Este hecho se indica en el diagrama de orbitales del átomo de carbono escribiendo [↑] [↑] [ ] en lugar de [↑] [↓] [ ] para la subcapa 2*p*. Tanto la teoría como los experimentos confirman que una configuración electrónica en la que los electrones que ocupan los orbitales individualmente tienen los espines paralelos es una representación mejor del estado de energía más bajo de un átomo que cualquier otra configuración electrónica que podamos escribir. La configuración representada por el diagama de orbitales [↑] [↓] [ ] es de hecho, un estado excitado del carbono; cualquier diagrama de orbitales con los espines desapareados, que no son paralelos, constituye un estado excitado.

Las configuraciones más estables o las más favorables energéticamente para átomos aislados, que son las que hemos discutido, se llaman *configuraciones electrónicas del estado fundamental*. A continuación, en el texto, mencionaremos brevemente algunas configuraciones electrónicas que no son las más estables. Los átomos con éstas configuraciones se dice que están en un *estado excitado*.

El principio *aufbau*

Para escribir las configuraciones electrónicas utilizaremos el **principio *aufbau***. *Aufbau* es una palabra alemana que significa «construcción progresiva», y utilizaremos este método para asignar las configuraciones electrónicas a los elementos por orden de su número atómico creciente. Al pasar de un átomo al siguiente, añadimos un protón y algunos neutrones al núcleo y después describimos el orbital donde va el electrón añadido.

Z = 1, H. El estado de energía más bajo para el electrón es el orbital 1*s*. La configuración electrónica es $1s^1$.

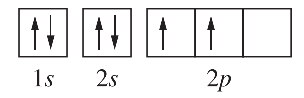
Z = 2, He. El segundo electrón va al orbital 1*s*, y los dos electrones tienen espines opuestos, $1s^2$.

Z = 3, Li. El tercer electrón no puede acomodarse en el orbital 1*s* (Principio de exclusión de Pauli). Va al orbital de energía más baja disponible, el orbital 2*s*. La configuración electrónica es $1s^22s^1$.

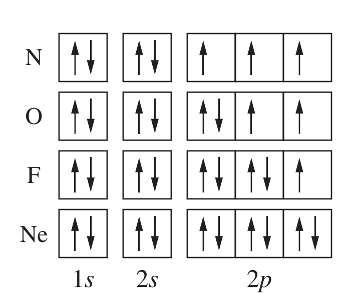
Z = 4, Be. La configuración es $1s^22s^2$.

Z = 5, B. Ahora empieza a llenarse la subcapa 2*p*: $1s^22s^22p^1$.

Z = 6, C. El segundo electrón va a la subcapa 2*p*, pero a uno de los orbitales *p* que quedan vacíos (regla de Hund), y con un espín paralelo al primer electrón 2*p*. (*Véase* la Figura de la izquierda).



Z = 7 – 10, N al Ne. En esta serie de cuatro elementos, se completa el llenado de la subcapa 2*p*. El número de electrones desapareados alcanza un máximo de 3 en el nitrógeno y disminuye hasta 0 en el neón.



***Z* = 11 – 18, Na al Ar**. Esta serie de ocho elementos se comporta de forma paralela a la serie de ocho elementos que ya hemos visto desde el Li hasta el Ne, excepto que los electrones van a las subcapas 3*s* y 3*p*. Cada uno de estos elementos tiene las subcapas 1*s*, 2*s*, y 2*p* llenas. Como la configuración $1s^22s^22p^6$ es la del neón, la denominaremos «configuración interna» de neón, que se representa por [Ne], así, nos concentramos en los electrones exteriores. Los electrones que se añaden a la capa electrónica del número cuántico principal más alto, los más exteriores o *capa de valencia*, se llaman **electrones de valencia.** La configuración electrónica del Na se escribe a continuación en la forma denominada *configuración electrónica abreviada interna del gas noble*, que se escribe [Ne] y $3s^1$ para la configuración del electrón de valencia. Para los demás elementos del tercer período solo se indican las configuraciones electrónicas de la capa de valencia.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$[Ne]3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$	$3s^23p^6$

***Z* = 19 y 20, K y Ca.** Después del argón, en lugar de llenarse la siguiente subcapa 3*d*, se llena la 4*s*. Utilizando el símbolo [Ar] para representar la configuración interna de gas noble, $1s^22s^22p^63s^23p^6$, obtenemos las configuraciones para el K y Ca que se muestran a continuación.

$$\text{K: [Ar]}4s^1 \quad \text{y} \quad \text{Ca: [Ar]}4s^2$$

***Z* = 21 – 30, Sc al Zn.** Esta serie de elementos se caracteriza porque los electrones ocupan los orbitales *d* de la tercera capa. La subcapa *d* tiene una capacidad total de diez electrones, diez elementos implicados. Para el escandio podemos escribir la configuración electrónica de dos formas.

$$\text{(a) Sc: [Ar]}3d^14s^2 \quad \text{o} \quad \text{(b) Sc: [Ar]}4s^23d^1$$

Los dos métodos se utilizan habitualmente. El método (a) agrupa todas las subcapas de una capa principal y coloca al final las subcapas del nivel cuántico principal más alto. El método (b) coloca los orbitales en el orden aparente en el que se llenan. En este texto utilizaremos el método (a).

◀ Aunque el método (b) refleja mejor el orden en el que se llenan los orbitales, el método (a) representa mejor el orden en que los electrones se pierden en la ionización, como veremos en el siguiente capítulo.

A continuación se muestran las configuraciones electrónicas de esta serie de diez elementos en forma de diagrama de orbitales y de notación *spdf*.

		3*d*					4*s*	
Sc:	[Ar]	↑					↑↓	$[Ar]3d^14s^2$
Ti:	[Ar]	↑	↑				↑↓	$[Ar]3d^24s^2$
V:	[Ar]	↑	↑	↑			↑↓	$[Ar]3d^34s^2$
Cr:	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑	$[Ar]3d^54s^1$
Mn:	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^54s^2$
Fe:	[Ar]	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^64s^2$
Co:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^74s^2$
Ni:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	$[Ar]3d^84s^2$
Cu:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Zn:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$[Ar]3d^{10}4s^2$

En esta serie los orbitales *d* se llenan de una forma bastante regular pero hay dos excepciones: cromo (Cr) y cobre (Cu). Estas excepciones se explican normalmente en tér-

minos de una estabilidad especial para las configuraciones en las que la subcapa $3d$ está semillena con electrones, como en el Cr ($3d^5$), o completamente llena como en el cobre Cu ($3d^{10}$).

$Z = 31 - 36$, Ga al Kr. En esta serie de seis elementos se llena la subcapa $4p$ terminando con el criptón.

$$\text{Kr: [Ar]}3d^{10}4s^2 4p^6$$

$Z = 37 - 54$, Rb al Xe. En esta serie de 18 elementos las subcapas se llenan en el orden $5s$, $4d$, y $5p$, terminando con la configuración del xenón.

$$\text{Xe: [Kr]}4d^{10}5s^2 5p^6$$

$Z = 55 - 86$, Cs al Rn. En esta serie de 32 elementos, con pocas excepciones, las subcapas se llenan en el orden $6s$, $4f$, $5d$, $6p$. La configuración del radón es

$$\text{Rn: [Xe]}4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$$

$Z = 87 - ?$, Fr al ?. El francio inicia una serie de elementos en los que se llenan las subcapas $7s$, $5f$, $6d$, y supuestamente $7p$, aunque los elementos en los que puede ocuparse la subcapa $7p$ han sido descubiertos recientemente y aún no han sido caracterizados.

El Apéndice D da una lista completa de las configuraciones electrónicas probables.

8.7 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué el cromo y el cobre tienen configuraciones electrónicas anómalas?

Primero tenemos que considerar el balance entre las repulsiones electrón-electrón, atracciones electrón-núcleo, y otras interacciones electrón-electrón. Debido a que los movimientos de los electrones en un átomo multielectrónico están correlacionados, este balance determina la configuración electrónica más estable. A continuación, recordemos la regla de Hund que dice que la configuración electrónica más estable es la que tiene mayor número de electrones desapareados. Según lo visto anteriormente, se llega a la conclusión de que la configuración electrónica del estado fundamental para el átomo de carbono es $1s^2\ 2s^2 2p^2$, con dos electrones desapareados en la subcapa $2p$. Los cálculos realizados con átomos y iones aislados muestran que aunque hay una repulsión electrón-electrón en el estado con electrones desapareados, esta repulsión se encuentra compensada por una mayor atracción electrón-núcleo debido a que los electrones están más próximos al núcleo en esta configuración con electrones desapareados. Por tanto, las configuraciones con electrones desapareados están favorecidas.

Al determinar la configuración electrónica del estado fundamental del Cr, tenemos que elegir entre $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ y $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ ya que las energías de los orbitales $3d$ y $4s$ son muy similares. En este caso podemos utilizar la regla de Hund para decidir que la configuración electrónica más estable es la que tiene más electrones desapareados, es decir, $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$.

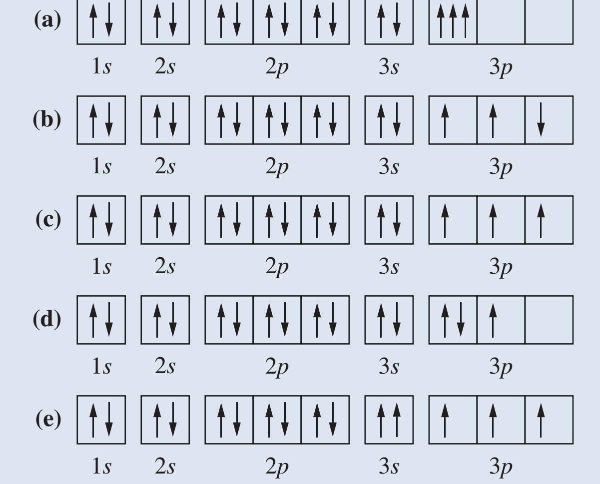
Para el Cu tenemos que elegir entre $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$ y $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ y no hay diferencia en el número de electrones desapareados, aquí la regla de Hund no ayuda. ¿De dónde procede la estabilidad extra para la configuración $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$? Una subcapa llena o semillena tiene una densidad de carga de simetría esférica que conduce a una configuración electrónica más estable; y cuanto mayor sea el número de electrones en la subcapa, mayor es la estabilización. La configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ es más estable que $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$ porque la subcapa $3d$ está llena. Casi todas las configuraciones anómalas contienen subcapas llenas o semillenas.

Ejemplo 8.13 Reconocimiento del estado fundamental correcto y diagramas de orbitales atómicos de los estados excitados

¿Cuál de los siguientes diagramas de orbitales es incorrecto? Justifíquelo. ¿Cuál de los diagramas correctos corresponde a un estado excitado y cuál al estado fundamental del átomo neutro?

Planteamiento

La mejor estrategia al enfrentarnos a un diagrama de orbitales es aplicar a cada uno de ellos la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli. El primero decide si el diagrama corresponde al estado fundamental o excitado y el segundo decide si es o no correcto.



Resolución

(a) Al analizar el diagrama (a) vemos que todos los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s* se llenan con dos electrones de espín opuesto de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, el orbital 3*s* contiene tres electrones y esto contradice el principio de Pauli.

(b) En el diagrama (b) los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s* se llenan con dos electrones de espín opuesto, lo cual es correcto. El nivel 3*p* contiene tres electornes en diferentes orbitales, de acuerdo con la regla de Hund, pero dos de ellos tienen espín opuesto al otro, en consecuencia, esto es un estado excitado del elemento.

(c) Cuando comparamos los diagramas (c) y (b), vemos que los tres electrones en la subcapa 3*p* tienen el mismo espín, de forma que se encuentra en el estado fundamental.

(d) Cuando comparamos los diagramas (d) y (b) vemos que de los tres electrones en la subcapa 3*p* dos están apareados y el otro no. De nuevo, es un estado excitado.

(e) Al analizar el diagrama (e) vemos que todos los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p* están llenos con dos electrones de espín opuesto. Sin embargo, el orbital 3*p* contiene dos electrones con el mismo espín, que viola el principio de Pauli. Este diagrama es incorrecto.

Conclusión

Los diagramas de orbitales constituyen una forma útil de mostrar las configuraciones electrónicas, pero debemos comprobar que se cumple la ley de Hund y el principio de exclusión de Pauli.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuáles de los siguientes diagramas de orbitales son equivalentes?

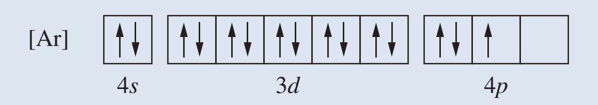
(a) 1*s* 2*s* 2*p*

(b) 1*s* 2*s* 2*p*

(c) 1*s* 2*s* 2*p*

(d) 1*s* 2*s* 2*p*

EJEMPLO PRÁCTICO B: El siguiente diagrama de orbitales corresponde a una especie neutra. ¿Se encuentra en el estado fundamental o en uno excitado?



8.12 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica

Se ha descrito el principio *aufbau* para obtener las asignaciones probables de los electrones en los orbitales de los átomos. Aunque las configuraciones electrónicas pueden parecer abstractas, en realidad nos permiten una comprensión mejor de la tabla periódica. Alrededor de 1920, Niels Bohr comenzó a promover la conexión entre la tabla periódica y la teoría cuántica. Bohr señaló que la conexión clave son las configuraciones electrónicas. *Los elementos del mismo grupo de la tabla tienen configuraciones electrónicas semejantes.*

Para construir la Tabla 8.2 se han tomado tres grupos de elementos de la tabla periódica y se han escrito sus configuraciones electrónicas. La semejanza en la configuración electrónica dentro de cada grupo se observa rápidamente. Si etiquetamos la capa del número cuántico principal más alto, el más exterior o de valencia como la capa *n*, se observa

► El hidrógeno se encuentra en el grupo 1 por su configuración electrónica, $1s^1$. Sin embargo, no es un metal alcalino.

- Los átomos del grupo 1 (metales alcalinos) tienen un *único* electrón en la capa exterior (de valencia) en un orbital *s*, es decir, ns^1.
- Los átomos del grupo 17 (halógenos) tienen *siete* electrones en la capa exterior (de valencia), en la configuración ns^2np^5.
- Los átomos del grupo 18 (gases nobles), con la excepción del helio que tiene solo dos electrones, tienen la capa externa con *ocho* electrones, en la configuración ns^2np^6.

La Figura 8.38, aunque no es correcta en todos sus detalles, relaciona el método *aufbau* con la tabla periódica, dividiendo la tabla en los siguientes cuatro bloques de elementos de acuerdo con las subcapas que se van llenando.

- **bloque *s*.** Se llena el orbital *s* de número cuántico principal (*n*) más alto. El bloque *s* está formado por los grupos 1 y 2 (más el He en el grupo 18).
- **bloque *p*.** Se llenan los orbitales *p* de número cuántico (*n*) más alto. El bloque *p* está formado por los grupos 13, 14, 15, 16, 17 y 18 (excepto el He).
- **bloque *d*.** Se llenan los orbitales *d* de la capa electrónica $n - 1$, la anterior a la más externa. El bloque *d* incluye los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12.
- **bloque *f*.** Se llenan los orbitales *f* de la capa electrónica $n - 2$. Los elementos del bloque *f* son los lantánidos y los actínidos.

TABLE 8.2 Configuraciones electrónicas de algunos grupos de elementos

Grupo	Elemento	Configuración
1	H	$1s^1$
	Li	$[He]2s^1$
	Na	$[Ne]3s^1$
	K	$[Ar]4s^1$
	Rb	$[Kr]5s^1$
	Cs	$[Xe]6s^1$
	Fr	$[Rn]7s^1$
17	F	$[He]2s^22p^5$
	Cl	$[Ne]3s^23p^5$
	Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$
	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
18	He	$1s^2$
	Ne	$[He]2s^22p^6$
	Ar	$[Ne]3s^23p^6$
	Kr	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$
	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$
	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$

Elementos de los grupos principales

Bloque *s* · Bloque *p* · Elementos de transición · Bloque *d*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H (1s)																	2 He (1s)
3 Li	4 Be (2s)											5 B	6 C	7 N (2p)	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg (3s)											13 Al	14 Si	15 P (3p)	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca (4s)	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn (3d)	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As (4p)	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr (5s)	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc (4d)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb (5p)	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba (6s)	57–71 La–Lu*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re (5d)	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi (6p)	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra (7s)	89–103 Ac–Lr†	104 Rf	105 Db	106 Sg (6d)	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Elementos de transición interna

Bloque *f*

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd (4f)	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
†	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm (5f)	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

▲ FIGURA 8.38
Configuraciones electrónicas y la tabla periódica
Para utilizar esta figura como una guía del principio de aufbau, localice la posición de un elemento en la tabla. Se llenan las subcapas anteriores a esta posición. Por ejemplo, el germanio ($Z = 32$) está situado en el grupo 14 de la fila azul 4*p*. Las subcapas llenas son $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, y $3d^{10}$. Para $Z = 32$, un segundo electrón ha entrado en la subcapa 4*p*. La configuración electrónica del Ge es $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$. Las excepciones en el orden de llenado de las subcapas mostrado aquí, se encuentran en unos pocos elementos del bloque *d* y algunos del bloque *f*.

Otro detalle a observar a partir de la Tabla 8.2 es que la configuración electrónica consta de una configuración interna de gas noble que corresponde a la del gas noble del período anterior más los electrones adicionales requeridos para completar el número atómico. Advirtiendo esto y dividiendo la tabla periódica en bloques se puede simplificar el objetivo de la asignación de las configuraciones electrónicas. Por ejemplo, el estroncio está en el grupo 2, el segundo grupo del bloque *s*, de manera que su configuración de la capa de valencia es $5s^2$ debido a que está en el período quinto. Los electrones restantes se encuentran en la configuración interna de criptón, el gas noble del período anterior, de manera que la configuración electrónica del Sr es

$$\text{Sr: [Kr]}5s^2$$

Para los elementos del bloque *p* en los grupos 13 al 18, el número de los electrones de valencia es de 1 a 6. Por ejemplo, el aluminio está en el período 3 y grupo 13, su configuración electrónica de la capa de valencia es $3s^23p^1$. Utilizamos $n = 3$ puesto que está en el tercer período y tenemos que acomodar tres electrones después de la configuración interna de neón, que contiene 10 electrones. Así la configuración electrónica del Al es

$$\text{Al: [Ne]}3s^23p^1$$

El galio está también en el grupo 13, pero en el período 4. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $4s^2 4p^1$. Para escribir la configuración electrónica del Ga, podemos partir de la configuración electrónica del gas noble que cierra el tercer período, el argón, y añadimos las subcapas que se llenan en el cuarto período: $4s$, $3d$ y $4p$. La subcapa $3d$ debe llenarse con 10 electrones antes de que la subcapa $4p$ comience a llenarse. En consecuencia, la configuración electrónica del galio debe ser

$$\text{Ga: [Ar]}3d^{10}4s^2 4p^1$$

El talio está en el grupo 13 y en el período 6. La configuración electrónica de su capa de valencia es $6s^2 6p^1$. Nuevamente indicamos la configuración electrónica del gas noble que cierra el quinto período como configuración interna y añadimos las subcapas que se llenan en el sexto período: $6s$, $4f$, $5d$ y $6p$.

$$\text{Tl: [Xe]}4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$$

Los elementos del grupo 13 tienen la configuración de valencia común $ns^2 np^1$, lo que ilustra de nuevo el patrón que se repite de las configuraciones electrónicas de valencia hacia abajo en un grupo, que es la base de las propiedades químicas semejantes de los elementos dentro de un grupo de la tabla periódica.

Los elementos de transición corresponden al bloque d, y sus configuraciones electrónicas se establecen de una manera parecida. Para escribir la configuración electrónica de un elemento de transición, partimos de la configuración electrónica del gas noble que cierra el período anterior y añadimos las subcapas que se llenan en el período del elemento de transición que estamos considerando. La subcapa s se llena inmediatamente después del gas noble precedente; los átomos de la mayoría de los metales de transición tienen dos electrones en la subcapa s de la capa de valencia, pero alguno tiene solamente uno. Así, el vanadio ($Z = 23$), que tiene dos electrones de valencia en la subcapa 4s y los electrones más internos en la configuración de gas noble argón, debe tener *tres* electrones $3d$ ($2 + 18 + 3 = 23$).

$$\text{V: [Ar]}3d^3 4s^2$$

► Las configuraciones electrónicas para los primeros elementos de los bloques *d* y *f* contienen muchas excepciones y no deben ser memorizados. Pocas personas las conocen. Cuando se necesitan estas configuraciones se pueden mirar en las tablas, como en el Apéndice D.

El cromo ($Z = 24$), como hemos visto antes, tiene solamente un electrón de valencia en la subcapa $4s$ y los electrones internos en la configuración de argón. En consecuencia, debe tener *cinco* electrones $3d$ ($1 + 18 + 5 = 24$).

$$\text{Cr: [Ar]}3d^5 4s^1$$

El cobre ($Z = 29$) también tiene un único electrón de valencia en la subcapa $4s$ junto a su configuración interna de argón, de modo que el átomo de cobre debe tener *diez* electrones $3d$ ($1 + 18 + \mathit{10} = 29$).

$$\text{Cu: [Ar]}3d^{10}4s^1$$

El cromo y el cobre son dos excepciones al llenado previsto de subcapas atómicas en la primera fila del bloque d. Un examen de las configuraciones electrónicas de los elementos más pesados (*véase* el Apéndice D) mostrará que hay otros casos especiales que no se pueden explicar fácilmente, por ejemplo el gadolinio que tiene la configuración $\text{[Xe]}4f^7 6d^1 6s^2$. Los Ejemplos 8.14 al 8.16 proporcionan algunas ilustraciones adicionales de asignación de las configuraciones electrónicas utilizando las ideas expuestas aquí.

8.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El siguiente diagrama de orbitales representa un estado excitado de un átomo. Identifique el átomo e indique el diagrama de orbitales correspondiente a su estado fundamental.

[Ar] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓|↑↓|↑↓] [↑↓|↑↓|]

$4s$ $3d$ $4p$

EJEMPLO 8.14 Utilización de la notación *spdf* para una configuración electrónica

(a) Identifique el elemento con la siguiente configuración electrónica

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

(b) Escriba la configuración electrónica para el arsénico.

Planteamiento

El número total de electrones en un átomo neutro es igual al número atómico del elemento. Para la configuración electrónica se deben tener en cuenta todos los electrones.

Resolución

(a) Sume los superíndices $(2 + 2 + 6 + 2 + 5)$ para obtener el número atómico 17. El elemento con este número atómico es el cloro.

(b) El arsénico $(Z = 33)$ se encuentra en el período 4 y el grupo 15. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $4s^2 4p^3$. El gas noble que cierra el tercer período es Ar $(Z = 18)$, y las subcapas que se llenan en el cuarto período son $4s$, $3d$, y $4p$, en este orden. Observe que hay 33 electrones en la configuración.

$$\text{As: [Ar]}3d^{10}4s^2 4p^3$$

Conclusión

Conociendo el número de electrones y el orden de los orbitales podemos interpretar y escribir la configuración electrónica correcta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Identifique el elemento que tiene la siguiente configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la notación *spdf* para indicar la configuración electrónica del yodo. ¿Cuántos electrones tiene el átomo de I en la subcapa $3d$? ¿Cuántos electrones desapareados hay en un átomo de I?

EJEMPLO 8.15 Representación de las configuraciones electrónicas

Escriba **(a)** la configuración electrónica del mercurio, y **(b)** un diagrama de orbitales para la configuración electrónica del estaño.

Planteamiento

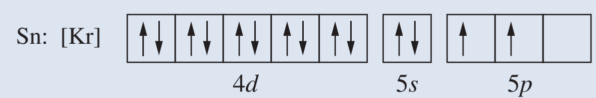
Para escribir la configuración electrónica, localizamos el elemento en la tabla periódica y después averiguamos las capas que se llenan. Hay que tener cuidado con los elementos de número atómico alto, considerar los lantánidos y actínidos.

Resolución

(a) El mercurio, del período 6 y el grupo 12, es el elemento de transición al final de la tercera serie de transición, en la que se llena la subcapa $5d$ $(5d^{10})$. El gas noble que cierra el período 5 es el xenón y la serie de los lantánidos se encuentra entre el xenón y el mercurio, en el que se llena la subcapa $4f$ $(4f^{14})$. Cuando consideramos todos estos hechos juntos, llegamos a la conclusión de que la configuración electrónica del mercurio es

$$\text{[Xe]}4f^{14}5d^{10}6s^2$$

(b) El estaño se encuentra en el período 5 y el grupo 14. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $5s^2 5p^2$. El gas noble que cierra el cuarto período es Kr $(Z = 36)$, y las subcapas que se llenan en el quinto período son $5s$, $4d$, y $5p$. Observe que en el diagrama de orbitales se llenan todas las subcapas excepto la $5p$. Dos de los cinco orbitales $5p$ están ocupados por un electrón de forma individual con los espines paralelos y un orbital $5p$ permanece vacío.



Conclusión

La utilización de la tabla periódica ayuda en la escritura de las configuraciones electrónicas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Represente la configuración electrónica del hierro mediante un diagrama de orbitales.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Represente la configuración electrónica del bismuto mediante un diagrama de orbitales.

EJEMPLO 8.16 Relación entre las configuraciones electrónicas y la tabla periódica

Indique el número de **(a)** electrones de valencia en un átomo de bromo; **(b)** electrones 5*p* en un átomo de teluro; **(c)** electrones desapareados en un átomo de indio; **(d)** electrones 3*d* y 4*d* en un átomo de plata.

Planteamiento

Determine el número atómico y la localización en la tabla periódica de cada elemento. Después explique el significado de su posición.

Resolución

(a) El bromo ($Z = 35$) está en el grupo 17. Hay siete electrones exteriores, o de valencia, en todos los átomos de este grupo.

(b) El teluro ($Z = 52$) está en el período 5 y el grupo 16. Hay seis electrones exteriores, dos de los cuales son *s* y los otros cuatro son *p*. La configuración electrónica de la capa de valencia del teluro es $5s^2 5p^4$; el átomo de teluro tiene cuatro electrones 5*p*.

(c) El indio ($Z = 49$) está en el período 5 y el grupo 13. La configuración electrónica de sus capas más internas es $[Kr]4d^{10}$. Todos los electrones en esta configuración de capas internas están apareados. La configuración electrónica de la capa de valencia es $5s^2 5p^1$. Los dos electrones 5*s* están apareados y el electrón 5*p* desapareado. El átomo de indio tiene un único electrón desapareado.

(d) La plata ($Z = 47$) está en el período 5 y el grupo 11. El gas noble que cierra el período 4 es el criptón, y la subcapa que se llena la 4*d* ($4d^{10}$). Hay un electrón en el orbital 5*s*; de manera que la configuración electrónica de la plata es

$$\text{Ag: } [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$$

Por tanto, hay diez electrones 3*d* y diez electrones 4*d* en un átomo de plata.

Conclusión

De nuevo, es evidente la relación entre la tabla periódica y las configuraciones electrónicas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para un átomo de Sn, indique el número de **(a)** capas electrónicas que están llenas o parcialmente llenas; **(b)** electrones 3*p*; **(c)** electrones 5*d*; **(d)** electrones desapareados.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Indique el número de **(a)** electrones 3*d* en los átomos de Y; **(b)** electrones 4*p* en los átomos de Ge; y (c) electrones desapareados en los átomos de Au.

www.masteringchemistry.com

Los láseres aparecen en todas partes, en reproductores de discos compactos, lectores de códigos de barras, instrumentos de laboratorio y en procedimientos cosméticos dentales y quirúrgicos. Los láseres producen luz con propiedades muy deseables mediante un proceso denominado emisión estimulada. Para una discusión sobre el funcionamiento de los láseres, vaya al apartado Atención a… del Capítulo 8, Láseres de helio-neón en la página web del Mastering Chemistry.

Resumen

8.1 Radiación electromagnética La **radiación electromagnática** es una forma de transmisión de energía mediante una **onda**. Las ondas de la radiación electromagnética están caracterizadas por una **amplitud**, la altura máxima de las crestas y la máxima profundidad de los valles de la onda, una **longitud de onda**, λ, la distancia entre las crestas y una **frecuencia**, ν, que indica la frecuencia de las fluctuaciones. La frecuencia se mide en **hercios**, **Hz**, (ciclos por segundo). La longitud de onda y la frecuencia están relacionadas por la ecuación (8.1): $c = \lambda\nu$, donde *c* es la **velocidad de la luz**. El carácter de onda de la radiación electromagnética significa que las ondas se pueden descomponer en componentes individuales de diferentes longitudes de onda, un patrón de **difracción**, al chocar con una superficie con surcos muy próximos (*véase* la Figura 8.4).

8.2 Espectros atómicos Un arco iris se forma por la dispersión de la luz visible en todas sus longitudes de onda mediante un prisma o las gotas de lluvia; es un ejemplo de espectro continuo (*véase* la Figura 8.7). Los espectros producidos por la luz emitida por átomos e iones excitados se denominan **espectros atómicos** o **espectros de líneas**, porque solo se observan a determinadas frecuencias.

8.3 Teoría cuántica El estudio de la radiación electromagnética emitida por los objetos calientes condujo a la teoría de Planck, que postula que la energía solo puede tener valores discretos, siendo el **cuanto** la unidad más pequeña de energía. La energía de un cuanto viene dada por la ecuación (8.3): $E = h\nu$ donde $\boldsymbol{h}$ es la **constante de Planck**. La interpretación de Einstein del **efecto fotoeléctrico**, la capacidad de la luz para emitir electrones cuando golpea ciertas superficies (*véase* la Figura 8.12), condujo a una nueva interpretación de la radiación electromagnética. La luz tiene naturaleza de partícula además de sus propiedades de onda. Las partículas de luz se llaman **fotones**. La energía de un fotón está relacionada con la frecuencia de la radiación por $E_{\text{fotón}} = h\nu$.

8.4 El átomo de Bohr El primer intento de explicar los espectros atómicos (de líneas) lo hizo Niels Bohr quien postuló que un electrón en un átomo de hidrógeno existe en una órbita circular, definida por un **número cuántico** n, que describe la energía del electrón en la órbita. El estado del electrón con número cuántico más bajo, $n = 1$ se denomina **estado fundamental**. Un **estado excitado** de un átomo de hidrógeno corresponde a aquellos estados con $n > 1$. La teoría de Bohr también proporciona un medio para construir un diagrama de niveles de energía (*véase* la Figura 8.14) para comprender los espectros de emisión.

8.5 Dos ideas que condujeron a la mecánica cuántica Louis de Broglie postuló una **dualidad onda-partícula** según la cual, las partículas de materia como los protones y electrones, podrían mostrar a veces propiedades de onda (*véase* la ecuación 8.10). Como hay una incertidumbre inherente en la posición y el momento de una partícula como onda, Heisenberg postuló que no podemos conocer simultáneamente el momento preciso de una partícula subatómica y su posición, una propuesta que se conoce como el **principio de incertidumbre de Heisenberg** (*véase* la ecuación 8.11)

8.6 Mecánica ondulatoria La aplicación del concepto de dualidad onda-partícula requiere que consideremos al electrón en un sistema mediante una **función de onda** que corresponde a una **onda estacionaria** dentro de los límites del sistema (*véanse* las Figuras 8.18 y 8.19). La aplicación de estas ideas a una partícula en una caja monodimensional muestra que en el nivel más bajo de energía, la energía de la partícula no es cero, es decir, el sistema tiene una **energía en el punto cero**. La solución de la **ecuación de Schrödinger** para el átomo de hidrógeno proporciona funciones de onda denominadas **orbitales**, que son el producto de una **función de onda angular**, $Y(\theta, \phi)$, y una **función de onda radial**, $R(r)$.

8.7 Números cuánticos y orbitales de los electrones Los tres números cuánticos que surgen de la ecuación de Schrödinger son el *numero cuántico principal*, n, el *número cuántico del momento angular orbital*, ℓ, y el *número cuántico magnético*, m_ℓ. Todos los orbitales con el mismo valor de n están en la misma **capa principal electrónica** (**nivel principal**), y todos los orbitales con los mismos valores de n y ℓ, están en la misma **subcapa** (**subnivel**). Los orbitales con diferente valor de ℓ (0, 1, 2, 3, etc) se designan por s, p, d, f (*véase* la Figura 8.23). Los electrones en la misma subcapa de un hidrogenoide tienen la misma energía y se dice que son **degenerados**.

8.8 Interpretación y representación de los orbitales del átomo de hidrógeno La interpretación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno conduce a una descripción de las formas de la distribución de la probabilidad electrónica para los electrones en los orbitales s, p, y d. El número de nodos en un orbital $(n - 1)$ aumenta con n. Los nodos aparecen donde la función cambia de signo.

8.9 Espín del electrón: en cuarto número cuántico Stern y Gerlach demostraron que los electrones poseen una cualidad denominada **espín electrónico** (*véanse* las figuras 8.32 y 8.33). El número cuántico de espín electrónico, m_s, tiene el valor de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

8.10 Átomos multielectrónicos En los átomos multielectrónicos, los orbitales con diferente valor de ℓ no son degenerados. La pérdida de degeneración en la capa principal es el resultado de la diferente **carga nuclear efectiva, Z_{ef}**, experimentada por los electrones en las diferentes subcapas.

8.11 Configuraciones electrónicas La **configuración electrónica** describe cómo se distribuyen los electrones en los diferentes orbitales en las capas principales y las subcapas de un átomo. Los electrones llenan los orbitales desde la energía más baja a la más alta (*véase* la Figura 8.37), asegurando que la energía del átomo se encuentra en un mínimo. El **principio de exclusión de Pauli** establece que hay un máximo de dos electrones que pueden ocupar un orbital. La **regla de Hund** dice que cuando hay orbitales degenerados disponibles, los electrones ocupan inicialmente estos orbitales de forma individual. Las configuraciones electrónicas se representan mediante la **notación *spdf*** expandida o condensada, o por un **diagrama de orbitales** (*véase* la Sección 8.11). El **proceso *aufbau*** se utiliza para asignar las configuraciones a los elementos de la tabla periódica. Los electrones que se añaden a la capa con número cuántico principal más alto se denominan **electrones de valencia**.

8.12 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica Los elementos del mismo grupo de la tabla periódica tienen configuraciones electrónicas similares. Los grupos 1 y 2 corresponden al **bloque *s***, con los orbitales s de la capa de valencia llenos o parcialmente llenos. Los grupos 13 al 18 corresponden al **bloque *p*** con los orbitales p de la capa de valencia llenos o parcialmente llenos. El **bloque *d*** corresponde a los grupos 3 al 12, cuando se está llenando el nivel de energía $n - 1$, es decir, que tienen los orbitales d llenos o parcialmente llenos. En los elementos del **bloque *f***, denominados lantánidos o actínidos, se llena la capa $n - 2$ con electrones, es decir que tienen orbitales f llenos o parcialmente llenos.

Ejemplo de recapitulación

Los hornos de microondas son cada vez más frecuentes en las cocinas de todo el mundo. También son útiles en el laboratorio de química, para secar muestras en análisis químico. Un horno de microondas típico utiliza radiación de microondas con una longitud de onda de 12,2 cm.

¿Hay alguna transición electrónica *posible* en el átomo de hidrógeno que pueda producir radiación de microondas de longitud de onda 12,2 cm? Estime los niveles cuánticos principales entre los que se produce la transición.

Planteamiento

Utilice la longitud de onda de microondas para calcular la frecuencia de la radiación. Calcule la energía del fotón que tiene esta frecuencia. Estime dónde puede aparecer la emisión de este fotón en el espectro de emisión de un átomo de hidrógeno, utilizando la ecuación (8.6).

Resolución

1. Calcule la frecuencia de la radiación de microondas. Las microondas son una forma de radiación electromagnética y por tanto viajan a la velocidad de la luz, $2{,}998 \times 10^8$ ms^{-1}. Convierta la longitud de onda a metros y después utilice la ecuación

$$\nu = c/\lambda$$

$$\nu = \frac{2{,}998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{12{,}2 \text{ cm} \times 1 \text{ m}/100 \text{ cm}} = 2{,}46 \times 10^9 \text{ Hz}$$

2. Calcule la energía asociada a un fotón de la radiación de microondas. Esto es una aplicación directa de la ecuación de Planck.

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2{,}46 \times 10^9 \text{ s}^{-1} = 1{,}63 \times 10^{-24} \text{ J}$$

3. Determine si hay alguna transición electrónica en el átomo de hidrógeno con una energía por fotón de $1{,}63 \times 10^{-24}$ J. Sea n el número cuántico principal del estado final (n_f) y del estado inicial (n_i) que será $n + 1$. Sustituya estos valores en la ecuación (8.9) para obtener n

$$E_{\text{fotón}} = \Delta E = 2{,}179 \times 10^{-18} \text{ J}\left(\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$E_{\text{fotón}} = \Delta E = 2{,}179 \times 10^{-18} \text{ J}\left(\frac{n^2 - (n+1)^2}{n^2(n+1)^2}\right) = -2{,}179 \times 10^{-18} \text{ J}\left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right)$$

4. El signo negativo indica que se emite un fotón y podemos ignorarlo. Sustituya el valor de la energía del fotón y reorganice la ecuación.

$$E_{\text{fotón}} = 1{,}63 \times 10^{-24} \text{ J} = 2{,}179 \times 10^{-18} \text{ J}\left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right)$$

$$\frac{1{,}63 \times 10^{-24} \text{ J}}{2{,}179 \times 10^{-18} \text{ J}} = 7{,}48 \times 10^{-7} = \left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right)$$

5. Utilice el diagrama de niveles de energía de Bohr para el átomo de hidrógeno de la Figura 8.14. Las diferencias de energía entre los niveles más bajos son del orden de 10^{-19} a 10^{-20} J. Es decir, órdenes de magnitud 10^4-10^5 veces mayores que la energía por fotón de $1{,}63 \times 10^{-24}$ J del apartado 2. Sin embargo, observe que las diferencias de energía se hacen más pequeñas progresivamente cuanto mayor es el número de la órbita. Cuando n se aproxima a ∞, las diferencias de energía se aproximan a cero, y algunas transiciones entre órbitas de orden elevado corresponderán a radiación de microondas. Así, esperamos que n sea grande y podemos despreciar uno respecto a n y escribir

$$7{,}48 \times 10^{-7} = \left(\frac{2n+1}{n^2(n+1)^2}\right) \simeq \left(\frac{2n}{n^2n^2}\right) \simeq \left(\frac{2}{n^3}\right)$$

Así, obtenemos n

$$n \simeq \left(\frac{2}{7{,}48 \times 10^{-7}}\right)^{1/3} \simeq 138{,}8$$

6. Podemos comprobar el resultado sustituyendo este valor de $n = 139$ en la expresión exacta

$$7{,}48 \times 10^{-7} = \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} = \frac{2(139)+1}{139^2(139+1)^2} = 7{,}37 \times 10^{-7}$$

El acuerdo no es muy bueno, de forma que probamos con $n = 138$

$$7{,}48 \times 10^{-7} = \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} = \frac{2(138)+1}{138^2(138+1)^2} = 7{,}53 \times 10^{-7}$$

Esto proporciona un acuerdo mejor, el valor del número cuántico principal es $n = 138$

Conclusión

Utilizando la ecuación (8.6), hemos mostrado que la emisión de un fotón por la desexcitación de un electrón desde $n = 139$ a $n = 138$ produce un fotón con una longitud de onda en la región de microondas. Sin embargo, podríamos cuestionar si el estado con $n = 139$ será un estado enlazante o si la energía necesaria para acceder a este estado produce la ionización (*véase* el Ejercicio 106).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule la longitud de onda de De Broglie de un átomo de helio a 25 °C moviéndose a la velocidad cuadrática media. ¿A qué temperatura el átomo medio de helio tiene una velocidad suficiente como para tener una longitud de onda de De Broglie comparable a la del tamaño un átomo típico, alrededor de 300 pm?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilizando un proceso de dos fotones, es decir, dos excitaciones secuenciales, un químico es capaz de excitar el electrón de un átomo de hidrógeno al nivel 5*d*. No todas las excitaciones son posibles; están determinadas por una regla de selección. La regla de selección establece que las excitaciones permitidas deben tener $\Delta\ell = +1$ o -1 y Δn puede tener cualquier valor. Utilice esta regla de selección para identificar los posibles niveles intermedios implicados (son posibles más de uno) y calcule las frecuencias de los dos fotones implicados en cada proceso. Identifique las transiciones permitidas cuando una muestra de átomos de hidrógeno excitados al nivel 5*d* muestra un espectro de emisión. Cuando una muestra de átomos de sodio gas se excita igualmente al nivel 5*d*, ¿cuál sería la diferencia en el espectro de emisión observado?

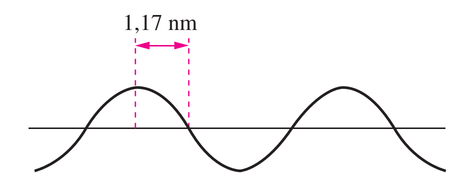
MasteringCHEMISTRY

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Radiación electromagnética

1. La figura adjunta describe una hipotética onda electromagnética. ¿Cuál es la longitud de onda de esta radiación?



2. Para la onda electromagnética descrita en el Ejercicio 1, ¿cuáles son **(a)** la frecuencia, en hercios y **(b)** la energía en julios por fotón?
3. El espectro del magnesio tiene una línea a 266,8 nm. ¿Cuál o cuáles de estas proposiciones son correctas en relación a esta radiación? Justifíquelo.
   (a) Su frecuencia es más alta que la correspondiente a la radiación con longitud de onda 402 nm.
   (b) Es visible al ojo humano.
   (c) Su velocidad en el vacío es mayor que la de la luz roja de longitud de onda 652 nm.
   (d) Su longitud de onda es más larga que la de los rayos X.
4. La línea más intensa del espectro de cerio está a 418,7 nm.
   (a) Determine la frecuencia de la radiación que produce esta línea.
   (b) ¿En qué región del espectro electromagnético aparece esta línea?
   (c) ¿Es visible al ojo humano? En caso afirmativo, ¿qué color tiene? En caso negativo, ¿tiene una energía más alta o más baja que la luz visible?
5. *Sin hacer cálculos detallados,* determine cuál de las siguientes longitudes de onda representa la luz de frecuencia más alta: **(a)** $6,7 \times 10^{-4}$ cm; **(b)** 1,23 mm; **(c)** 80 nm; **(d)** 6,72 μm.
6. *Sin hacer cálculos detallados*, ordene las siguientes fuentes de radiación electromagnética en orden de frecuencia creciente:
   (a) una luz roja de tráfico;
   (b) un transmisor de radio de 91,9 MHz;
   (c) luz de frecuencia $3,0 \times 10^{14}\ s^{-1}$;
   (d) luz de longitud de onda 49 nm.
7. ¿Cuánto tarda la luz del sol, situado a 150 millones de kilómetros, en llegar a la Tierra?
8. En astronomía, las distancias se miden en *años-luz*, la distancia que la luz recorre en un año. ¿Cuál es la distancia de un año-luz expresada en kilómetros?

Espectros atómicos

9. Utilice la ecuación de Balmer (8.2) para determinar
   (a) la frecuencia, en s^{-1}, de la radiación correspondiente a $n = 5$;
   (b) la longitud de onda, en nanometros, de la línea de la serie de Balmer correspondiente a $n = 7$;
   (c) el valor de n correspondiente a la línea de la serie de Balmer a 380 nm.
10. ¿Cómo tendría que modificarse la ecuación de Balmer (8.2) para predecir líneas en el espectro infrarrojo del hidrógeno?[*Sugerencia:* compare las Ecuaciones (8.2) y (8.6)]
11. Utilice la Ecuación de Planck (8.3) para determinar
    (a) la energía, en julios por fotón, de la radiación de frecuencia, $7,39 \times 10^{15} s^{-1}$;
    (b) la energía, en kilojulios por mol, de la radiación de frecuencia $1,97 \times 10^{14} s^{-1}$.
12. Utilice la Ecuación de Planck (8.3) para determinar
    (a) la frecuencia, en hercios de la radiación que tiene una energía de $8,62 \times 10^{-21}$ J/fotón;
    (b) la longitud de onda, en nanometros, de la radiación con 360 kJ/mol de energía.

13. ¿Cuál es el valor de ΔE para la transición de un electrón desde $n = 5$ a $n = 3$ en un átomo de hidrógeno de Bohr? ¿Cuál es la frecuencia de la línea espectral producida?
14. Cuál es el valor de ΔE para la transición de un electrón desde $n = 5$ a $n = 2$ en un átomo de Bohr para el hidrógeno? ¿Cuál es la frecuencia de la línea espectral producida?
15. ¿Qué valor de n en la Ecuación (8.2) corresponde a la línea de la serie de Balmer a 389 nm?
16. La serie de Lyman del espectro del hidrógeno puede representarse por la ecuación

$$\nu = 3{,}2881 \times 10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{(donde } n = 2, 3, \ldots)$$

(a) Calcule las longitudes de onda máxima y mínima de las líneas de esta serie, en nanometros.
(b) ¿Cuál es el valor de n que corresponde a la línea espectral a 95,0 nm?
(c) ¿Hay alguna línea a 108,5 nm? Justifíquelo.

17. Calcule las longitudes de onda, en nanometros, de las cuatro primeras líneas de la serie de Balmer del espectro del hidrógeno, comenzando con la componente de longitud de onda *más larga*.
18. En el espectro del hidrógeno se detecta una línea a 1880 nm. ¿Es una línea de la serie de Balmer? Justifíquelo.

Teoría cuántica

19. Una determinada radiación tiene una longitud de onda de 574 nm. ¿Cuál es la energía, expresada en julios de **(a)** un fotón; **(b)** un mol de fotones de esta radiación?
20. ¿Cuál es la longitud de onda, en nanometros, de la luz con un contenido de energía de 1979 kJ/mol? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?
21. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes radiaciones electromagnéticas tiene la energía mayor por fotón y cuál tiene la menor.**(a)** 662 nm; **(b)** $2{,}1 \times 10^{-5}$ cm; **(c)** 3,58 μm; **(d)** $4{,}1 \times 10^{-6}$ m.
22. *Sin hacer cálculos detallados,* ordene las siguientes formas de radiación electromagnética en orden *creciente* de energía por mol de fotones: **(a)** radiación de $\nu = 3{,}0 \times 10^{15}\ \mathrm{s}^{-1}$, **(b)** una lámpara infrarroja de calefacción, **(c)** radiación que tiene $\lambda = 7000$ Å, **(d)** rayos X odontológicos.
23. ¿En qué región del espectro electromagnético se espera encontrar radiación con una energía por fotón 100 veces mayor que la asociada con radiación de 988 nm?
24. Las lámparas de vapor de sodio a alta presión se utilizan en el alumbrado de las calles. Las dos líneas más intensas del espectro de sodio están a 589,00 y 589,59 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía por fotón entre las radiaciones correspondientes a estas dos líneas?

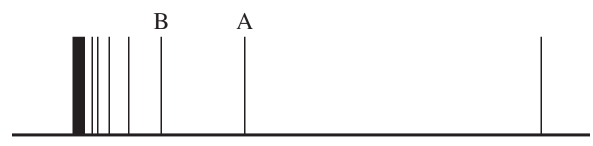
El efecto fotoeléctrico

25. La luz de frecuencia más baja que produce efecto fotoeléctrico se llama frecuencia *umbral*.
(a) La frecuencia umbral para el indio es $9{,}96 \times 10^{14}\mathrm{s}^{-1}$. ¿Cuál es la energía, en julios, de un fotón de esta radiación?
(b) ¿Producirá el indio efecto fotoeléctrico con luz ultravioleta? ¿con luz infrarroja? Justifíquelo.
26. La energía mínima necesaria para producir el efecto fotoeléctrico en el potasio metálico es $3{,}69 \times 10^{-19}$J. ¿Se producirán fotoelectrones cuando la luz visible brilla sobre el potasio? Si se hace incidir luz de 400 nm sobre el potasio, ¿cuál es la velocidad de los electrones emitidos?

El átomo de Bohr

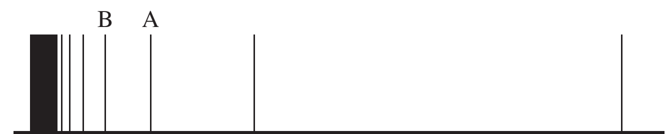
27. Utilice la descripción del átomo de Bohr dada en el texto para determinar **(a)** el radio, en nanometros, de la sexta órbita de Bohr para el hidrógeno; **(b)** la energía del electrón, en julios, cuando el electrón está en esta órbita.
28. Cuando se excita un electrón desde la primera hasta la tercera órbita de Bohr, calcule el aumento en **(a)** la distancia al núcleo y **(b)** la energía.
29. ¿Cuáles son **(a)** la frecuencia, en s^{-1}, y **(b)** la longitud de onda, en nanometros, de la luz emitida cuando el electrón de un átomo de hidrógeno cae desde el nivel $n = 7$ a $n = 4$? **(c)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?
30. *Sin hacer cálculos detallados*, indique cuál de las siguientes transiciones electrónicas requiere que un átomo de hidrógeno *absorba* mayor cantidad de energía: desde **(a)** $n = 1$ a $n = 2$; **(b)** $n = 2$ a $n = 4$; **(c)** $n = 3$ a $n = 9$; **(d)** $n = 10$ a $n = 1$.
31. Determine para el átomo de hidrógeno de Bohr
(a) el radio de la órbita $n = 4$;
(b) si existe una órbita con un radio de 4,00 Å;
(c) la energía del nivel correspondiente a $n = 8$;
(d) si existe un nivel de energía a $-2{,}5 \times 10^{-17}$J.
32. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno produce la emisión de luz de longitud de onda más larga. **(a)** $n = 4$ a $n = 3$; **(b)** $n = 1$ a $n = 2$; **(c)** $n = 1$ a $n = 6$; **(d)** $n = 3$ a $n = 2$.
33. ¿Qué transición electrónica en el átomo de hidrógeno, empezando desde la órbita $n = 7$, producirá luz infrarroja de longitud de onda 410 nm?
34. ¿Qué transición electrónica del átomo de hidrógeno, que termina en la órbita $n = 3$, produce luz de 1090 nm de longitud de onda?

35. El siguiente espectro de emisión para una especie con un solo electrón, (hidrogenoide) en fase gas, muestra todas las líneas antes del continuo mostrando transiciones al estado fundamental desde estados más altos de energía. La línea A tiene una longitud de onda de 103 nm.



(a) Cuáles son los números cuánticos principales superior e inferior correspondientes a las líneas A y B de la figura? **(b)** Identifique el átomo hidrogenoide que muestra este espectro.

36. El siguiente espectro de emisión para una especie con un solo electrón, (hidrogenoide) en fase gas, muestra todas las líneas antes del continuo mostrando transiciones al primer estado excitado desde estados más altos de energía. La línea A tiene una longitud de onda de 434 nm.



(a) Cuáles son los números cuánticos principales superior e inferior correspondientes a las líneas A y B de la figura? **(b)** Identifique el átomo hidrogenoide que muestra este espectro.

37. El siguiente espectro de emisión para una especie con un solo electrón, (hidrogenoide) en fase gas, muestra todas las líneas antes del continuo mostrando transiciones al primer estado excitado desde estados más altos de energía. La línea A tiene una longitud de onda de 27,1 nm.

(a) Cuáles son los números cuánticos principales superior e inferior correspondientes a las líneas de la figura A y B? **(b)** Identifique el átomo hidrogenoide que muestra este espectro.

38. El siguiente espectro de emisión para una especie con un solo electrón, (hidrogenoide) en fase gas, muestra todas las líneas antes del continuo mostrando transiciones al estado fundamental desde estados más altos de energía. La línea A tiene una longitud de onda de 10,8 nm.

(a) Cuáles son los números cuánticos principales superior e inferior correspondientes a las líneas de la figura A y B? **(b)** Identifique el átomo hidrogenoide que muestra este espectro

Dualidad onda-partícula

39. ¿Qué tipo de partícula debe poseer mayor velocidad para producir ondas de materia de la misma longitud de onda (como 1 nm), el protón o el electrón? Justifique su razonamiento.
40. ¿Cuál debe ser la velocidad, en metros por segundo, de un haz de electrones si poseen una longitud de onda de De Broglie de 1 μm?
41. Calcule la longitud de onda de De Broglie, en nanometros, asociada con una pelota de béisbol de 145 g que se mueve con una velocidad de 168 km/h. ¿Cómo es esta longitud de onda comparada con las dimensiones nucleares o atómicas habituales?
42. ¿Cuál es la longitud de onda, en nanometros, asociada con un automóvil de 1000 kg que viaja con una velocidad de 25 m/s, es decir, considerando el automóvil como una onda de materia? Comente la posibilidad de hacer una medida experimental de esta longitud de onda.

El principio de incertidumbre de Heisenberg

43. Describa los puntos en los que el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno contradice el principio de incertidumbre de Heisenberg.
44. Aunque Einstein hizo algunas contribuciones en los inicios de la teoría cuántica, nunca fue capaz de aceptar el principio de incertidumbre de Heisenberg y dijo que, «Dios no juega a los dados con el Universo». ¿Qué supone que quiso decir Einstein con esta frase? En respuesta al comentario de Einstein, se atribuye a Niels Bohr la frase, «Albert, deja de decir a Dios lo que debe hacer». ¿Qué supone que Bohr quiso decir con esta frase?
45. Se acelera un protón hasta una velocidad que es la décima parte de la velocidad de la luz, y esta velocidad puede medirse con una precisión de ±1%. ¿Cuál es la incertidumbre en la posición de este protón?
46. Demuestre que el principio de incertidumbre no es significativo cuando se aplica a objetos grandes tales como automóviles. Suponga que *m* se conoce con precisión; asigne un valor razonable a la incertidumbre en la posición o a la incertidumbre en la velocidad, y estime un valor de la otra.
47. ¿Cuál debe ser la velocidad de los electrones si su longitud de onda asociada es igual al radio de la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno?
48. ¿Cuál debe ser la velocidad de los electrones si su longitud de onda asociada es igual a la de la línea de longitud de onda *más larga* de la serie de Lyman? (*Sugerencia: véase* la Figura 8.14.)

Mecánica ondulatoria

49. Una onda estacionaria en una cuerda de 42 cm de longitud tiene un total de seis nodos (incluyendo los de los extremos). ¿Cuál es la longitud de onda, en centímetros, de esta onda estacionaria?

50. ¿Cuál es la longitud de una cuerda que tiene una onda estacionaria con cuatro nodos, incluyendo los de los extremos, y $\lambda = 17$ cm?

51. Calcule la longitud de onda de la radiación electromagnética necesaria para excitar un electrón desde el estado fundamental al estado con $n = 4$ en una caja de una dimensión de 50 pm de longitud.

52. Un electrón en una caja monodimensional requiere una longitud de onda de 618 nm para excitar un electrón desde $n = 2$ al nivel $n = 4$. Calcule la longitud de la caja.

53. Un electrón en una caja de 20,0 nm se excita desde el estado fundamental a un estado de energía más alta absorbiendo un fotón de longitud de onda $8{,}60 \times 10^{-5}$ m. Determine el estado final de energía.

54. Calcule la longitud de onda de la radiación electromagnética necesaria para excitar un protón desde el estado fundamental al estado con $n = 4$ en una caja de una dimensión de 50 pm de longitud.

55. Describa algunas diferencias entre las órbitas del átomo de Bohr y los orbitales del átomo mecanocuántico. ¿Hay alguna semejanza?

56. La mayor probabilidad de encontrar el electrón en un pequeño elemento de volumen del orbital 1*s* del átomo de hidrógeno está en el núcleo. Además, la distancia más probable al núcleo es 53 pm. ¿Cómo puede poner de acuerdo estas dos proposiciones?

Números cuánticos y orbitales electrónicos

57. Seleccione la respuesta correcta y explique su razonamiento. Un electrón que tiene $n = 3$ y $m_\ell = 0$ **(a)** debe tener $m_s = +1/2$; **(b)** debe tener $\ell = 1$; **(c)** puede tener $\ell = 0$, 1 o 2; **(d)** debe tener $\ell = 2$.

58. Indique un valor aceptable para cada uno de los números cuánticos que faltan.

(a) $n = 3, \ell = ?, m_\ell = 2, m_s = +\frac{1}{2}$

(b) $n = ?, \ell = 2, m_\ell = 1, m_s = -\frac{1}{2}$

(c) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 0, m_s = ?$

(d) $n = ?, \ell = 0, m_\ell = ?, m_s = ?$

59. ¿Qué tipo de orbitales (es decir, 3*s*, 4*p*, …) designan los siguientes grupos de números cuánticos?

(a) $n = 5, \ell = 1, m_\ell = 0$

(b) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = -2$

(c) $n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0$

60. ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas para un electrón con $n = 4$ y $m_\ell = 2$? Justifíquelo.

(a) El electrón está en la cuarta capa principal.

(b) El electrón puede estar en un orbital *d*.

(c) El electrón puede estar en un orbital *p*.

(d) El electrón debe tener $m_s = +1/2$.

61. En relación con los electrones distribuidos en capas, subcapas y orbitales de un átomo, ¿cuántos electrones pueden tener en

(a) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 1,$ y $m_s = +\frac{1}{2}$?

(b) $n = 4, \ell = 2,$ y $m_\ell = 1$?

(c) $n = 4$ y $\ell = 2$?

(d) $n = 4$?

(e) $n = 4, \ell = 2,$ y $m_s = +\frac{1}{2}$?

62. En relación al concepto de subcapas y orbitales,

(a) ¿Cuántas subcapas se encuentran en el nivel $n = 3$?

(b) ¿Cuáles son los nombres de las subcapas en el nivel $n = 3$?

(c) ¿Cuántos orbitales tienen los valores $n = 4$, $\ell = 3$?

(d) ¿Cuántos orbitales tienen los valores $n = 3$, $\ell = 2$, y $m = -2$?

(e) ¿Cuál es el número total de orbitales en el nivel $n = 4$?

Forma de los orbitales y probabilidad radial

63. Calcule el valor finito de *r*, en función de a_0, para el que se encuentra el nodo en la función de ondas del orbital 2*s* de un átomo de hidrógeno.

64. Calcule el valor finito de *r*, en función de a_0, para el que se encuentra el nodo en la función de ondas del orbital 2*s* de un ion Li^{2+}.

65. Demuestre que la probabilidad de encontrar un electrón $2p_y$ en el plano *xz* es cero.

66. Demuestre que la probabilidad de encontrar un electrón $3d_{xz}$ en el plano *xy* es cero.

67. Represente en dos dimensiones la función $Y(\theta, \phi)$ para el orbital p_y en el plano *xy*.

68. Represente en dos dimensiones la función $Y^2(\theta, \phi)$ para el orbital p_y en el plano *xy*.

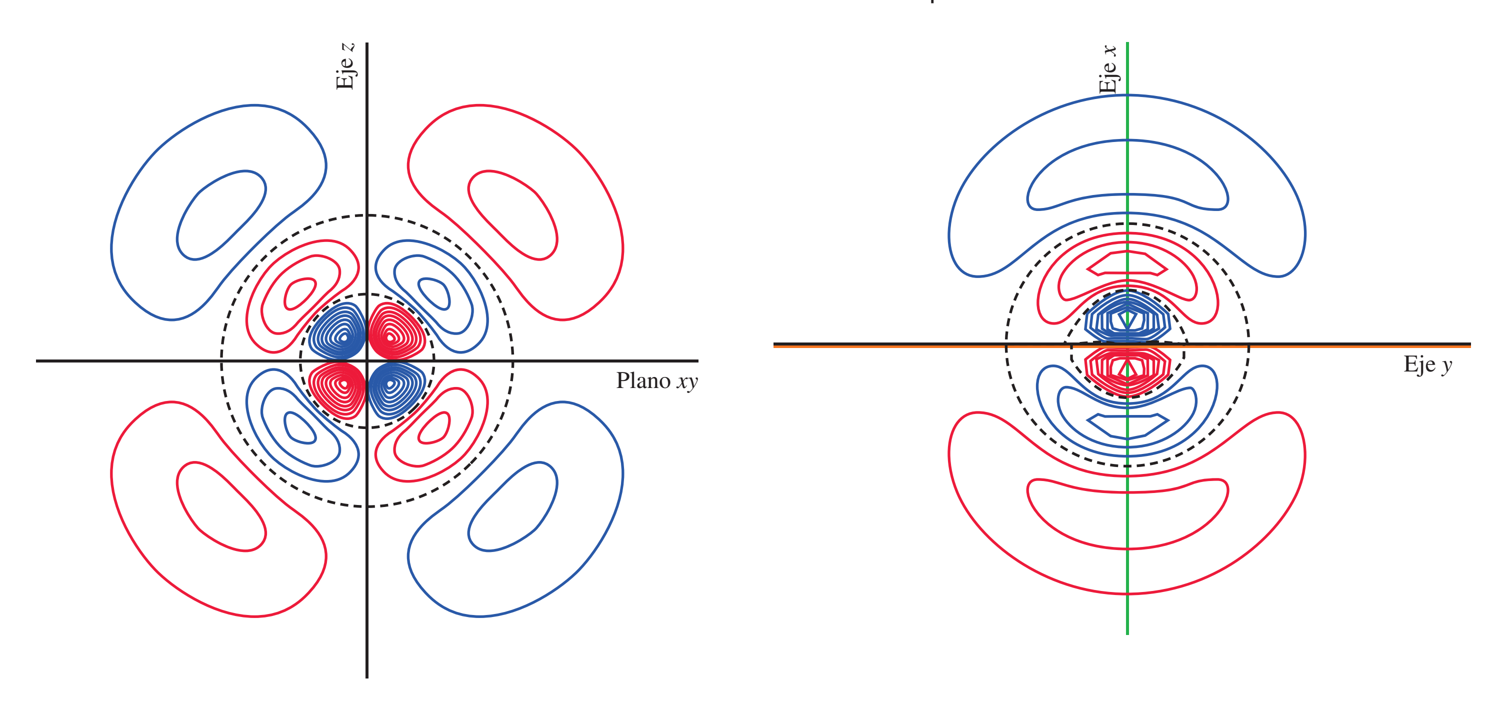
69. Utilizando un método gráfico, demuestre que en un átomo de hidrógeno, el radio para el que la probabilidad de encontrar un electrón es máxima, es a_0 (53 pm).

70. Utilice un método gráfico u otro procedimiento para demostrar que, en un ion Li^{2+}, el radio para el que la probabilidad de encontrar un electrón es máxima, es $a_0/3$ (18 pm).

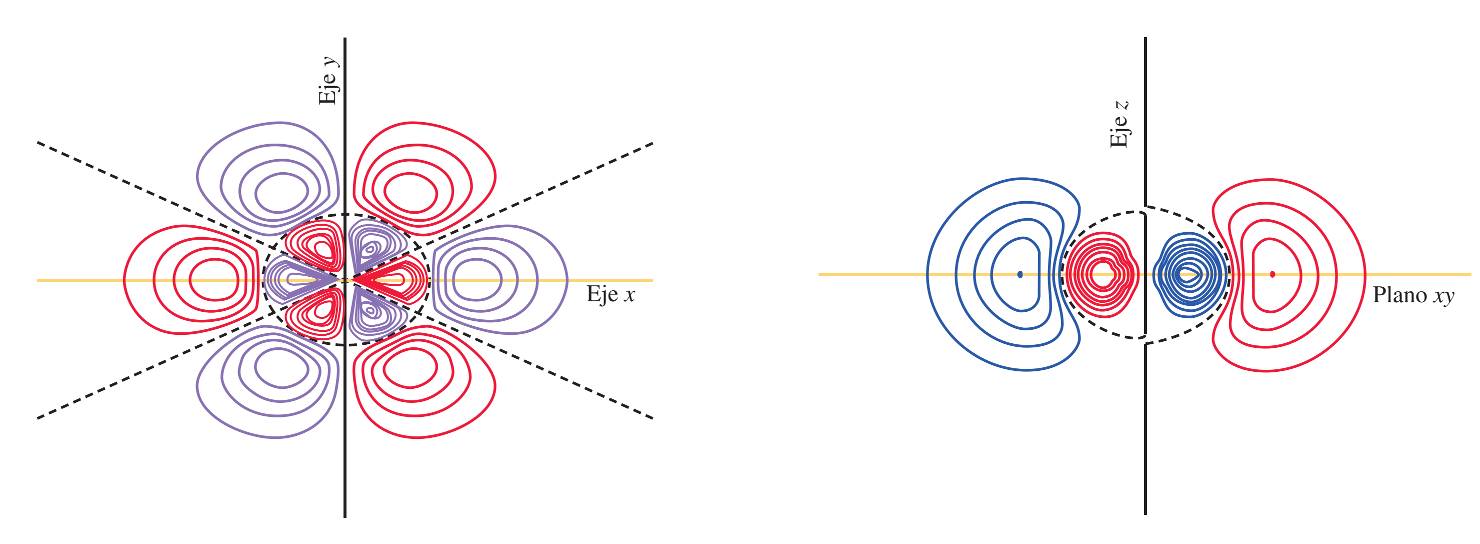
71. Identifique el orbital que tiene **(a)** un nodo radial y un nodo angular; **(b)** ningún nodo radial y dos nodos angulares; **(c)** dos nodos radiales y tres nodos angulares.

72. Identifique el orbital que tiene **(a)** dos nodos radiales y un nodo angular; **(b)** cinco nodos radiales y cero nodos angulares; **(c)** un nodo radial y cuatro nodos angulares.

73. A continuación se muestra un mapa de contorno para un orbital atómico del hidrógeno en los planos *xy* y *xz*. Identifique el orbital.



74. A continuación, se muestra un mapa de contorno para un orbital atómico del hidrógeno en los planos *xy* y *xz*. Identifique el tipo de orbital *s*, *p*, *d*, *f*, *g*,

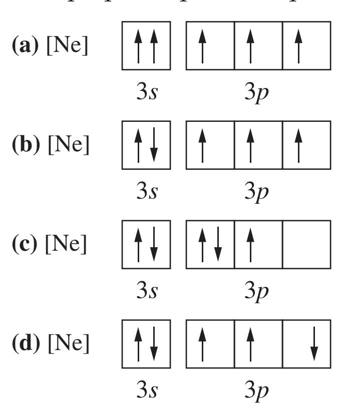


Configuraciones electrónicas

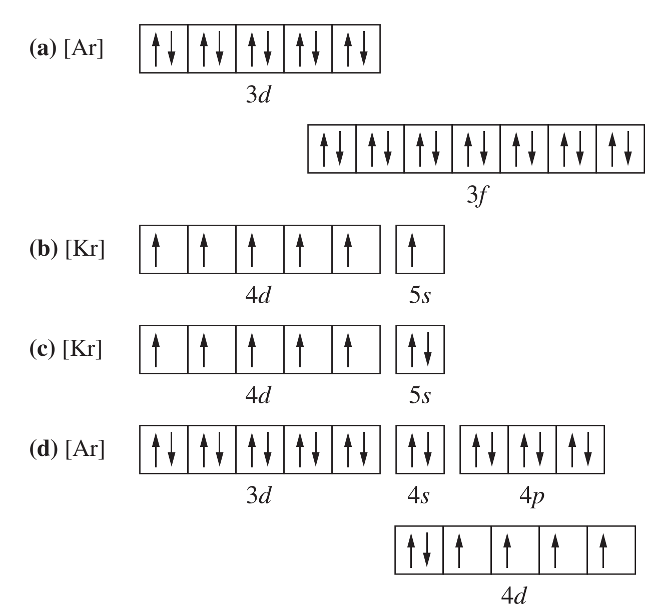
75. Tomando como base la tabla periódica y las reglas para las configuraciones electrónicas, indique el número de **(a)** electrones 2*p* en el N; **(b)** electrones 4*s* en el Rb; **(c)** electrones 4*d* en el As; **(d)** electrones 4*f* en el Au; **(e)** electrones desapareados en el Pb; **(f)** elementos en el grupo 14 de la tabla periódica; **(g)** elementos en el sexto período de la tabla periódica.

76. Tomando como base las relaciones entre las configuraciones electrónicas y la tabla periódica, indique el número de **(a)** electrones en la capa más externa en un átomo de Sb; **(b)** electrones en la cuarta capa principal electrónica del Pt; **(c)** elementos cuyos átomos tienen seis electrones en la capa más externa; **(d)** electrones desapareados en un átomo de Te; **(e)** elementos de transición en el sexto período.

77. ¿Cuál de los siguientes diagramas de orbitales es el correcto para la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo? Explique lo que está equivocado en los demás.



78. ¿Cuál de los siguientes diagramas de orbitales es el correcto para la configuración electrónica del estado fundamental del molibdeno? Explique lo que está equivocado en los demás.

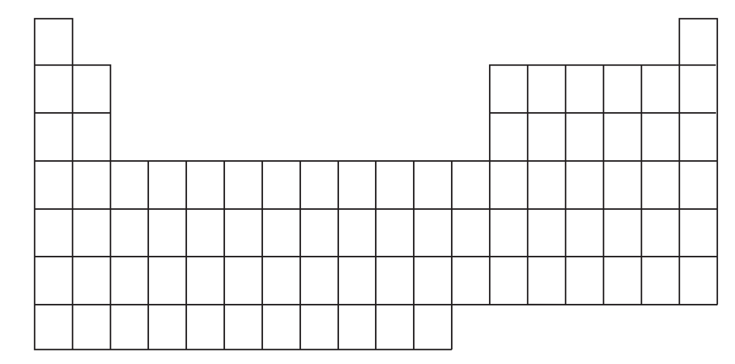


79. Utilice las reglas básicas de las configuraciones electrónicas para indicar el número de **(a)** electrones desapareados en un átomo de P; **(b)** electrones 3*d* en un átomo de Br; **(c)** electrones 4*p* en un átomo de Ge; **(d)** electrones 6*s* en un átomo de Ba; **(e)** electrones 4*f* en un átomo de Au.

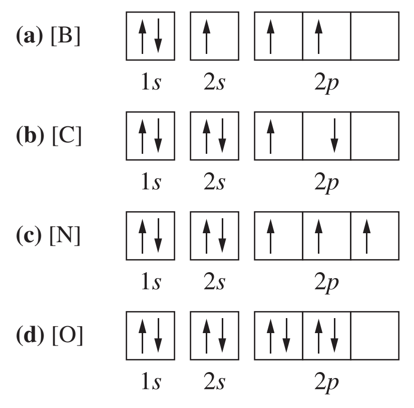
80. Utilice el diagrama de orbitales para indicar la distribución de electrones entre los orbitales en **(a)** la subcapa 4*p* del Br; **(b)** la subcapa 3*d* del Co^{2+}, sabiendo que los dos electrones perdidos son 4*s*; **(c)** la subcapa 5*d* de Pb.

81. El elemento al que más estrechamente debe parecerse el recientemente descubierto elemento 114, es el Pb.
(a) Escriba la configuración electrónica del Pb.
(b) Proponga una configuración electrónica posible para el elemento 114.

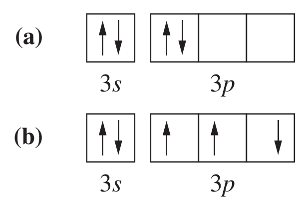
82. Sin referirse a ninguna tabla ni lista en el texto, marque en la tabla periódica en blanco un lugar adecuado para cada uno de los siguientes elementos: **(a)** el gas noble del quinto período; **(b)** un elemento del sexto período cuyos átomos tienen tres electrones *p* desapareados; **(c)** un elemento de bloque *d* que tenga un electrón 4*s*; **(d)** un elemento del bloque *p* que es un metal.

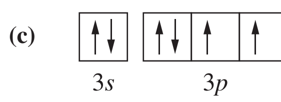


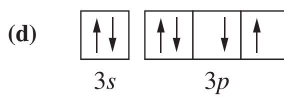
83. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde al estado fundamental y cuál a un estado excitado?



84. ¿A qué átomo neutro corresponden las siguientes configuraciones de la capa de valencia? Indique si la configuración corresponde al estado fundamental o a uno excitado.







85. ¿Cuál es la configuración electrónica esperada del estado fundamental para cada uno de los siguientes elementos? **(a)** mercurio; **(b)** calcio; **(c)** polonio; **(d)** estaño; **(e)** tántalo; **(f)** yodo.

86. ¿Cuál es la configuración electrónica esperada del estado fundamental para cada uno de los siguientes elementos? **(a)** teluro; **(b)** cesio; **(c)** selenio; **(d)** platino; **(e)** osmio; **(f)** cromo.

87. Las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a los estados fundamentales de algunos elementos. Nombre cada uno de los elementos.
(a) $[Rn]7s^2 6d^2$;
(b) $[He]2s^2 2p^2$;
(c) $[Ar]3d^3 4s^2$;
(d) $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$;
(e) $[Xe]4f^2 6s^2 6p^1$.

88. Las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a los estados fundamentales de algunos elementos. Nombre cada uno de los elementos.
(a) $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$;
(b) $[Ne]3s^2 3p^4$;
(c) $[Ar]3d^1 4s^2$;
(d) $[Kr]4d^{10} 5s^2$;
(e) $[Xe]4f^{12} 6s^2 6p^1$.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

89. Deduzca la ecuación de Balmer a partir de la ecuación (8.6).

90. La radiación electromagnética puede transmitirse en el vacío o a través del espacio vacío. ¿Puede transmitirse el calor o el sonido de forma semejante? Justifíquelo.

91. La *función trabajo* es la energía que se debe proporcionar a un material fotoeléctrico para que pierda un electrón. La frecuencia del fotón correspondiente es la frecuencia umbral. Cuanto mayor es la energía de la radiación incidente, más energía cinética tienen los electrones en su movimiento de salida de la superficie. La función trabajo para el mercurio es equivalente a 435 kJ/mol de fotones.
(a) ¿Puede producirse el efecto fotoeléctrico con mercurio utilizando luz visible? Justifíquelo.
(b) ¿Cuál es la energía cinética, en julios, de los electrones emitidos cuando la luz de 215 nm incide sobre una superficie de mercurio?
(c) ¿Cuál es la velocidad, en metros por segundo, de los electrones emitidos en **(b)**?

92. Las lámparas de infrarrojo se utilizan en las cafeterías para mantener la comida caliente. ¿Cuántos fotones por segundo produce una lámpara de infrarrojo que consume energía a la velocidad de 95 W (watios) siendo 14% la eficiencia en la conversión de esta energía en radiación infrarroja? Suponga que la radiación tiene una longitud de onda de 1525 nm.

93. Una fuente de luz de 75 watios emite $9{,}91 \times 10^{20}$ fotones en 5,0 s. de una radiación monocromática (de una única longitud de onda). ¿Cuál es el color de la luz emitida?

94. El término «salto cuántico» describe coloquialmente un cambio muy significativo con respecto a cambios en incrementos, más graduales; tiene un significado semejante a un «golpe de mar». Realizar un salto cuántico ¿significa lo mismo cuando se aplica a sucesos a nivel atómico o molecular? Justifíquelo.

95. La serie de Pfund del espectro del hidrógeno tiene como componente de longitud de onda *más larga* una línea a 7400 nm. Describa las transiciones electrónicas que producen esta serie. Es decir, describa el número cuántico de Bohr que es común en esta serie.

96. ¿Cuáles son las dos órbitas del átomo de hidrógeno de Bohr entre las que el electrón cae para producir luz de longitud de onda de 1876 nm?

97. Utilice las relaciones adecuadas del capítulo para determinar la longitud de onda de la línea del espectro de emisión del He^+ que resulta de la transición electrónica desde $n = 5$ a $n = 2$.

98. Dibuje un diagrama de niveles de energía que represente todas las líneas que pueden aparecer en el espectro de emisión de los átomos de hidrógeno producidas por transiciones electrónicas, en una o más etapas, desde $n = 5$ hasta $n = 1$

99. Un átomo en el que uno de los electrones de la capa externa se excita hasta un nivel cuántico n muy alto se llama átomo de «Rydberg alto». En cierta forma, todos estos átomos se parecen al átomo de hidrógeno de Bohr con su electrón en una órbita de número alto. Explique por qué debería esperarse que fuera así.

100. Si fueran válidas todas las reglas de las configuraciones electrónicas, ¿cuál sería la configuración electrónica del cesio si **(a)** hubiera *tres* posibles valores para el espín del electrón? **(b)** el número cuántico ℓ pudiera tomar el valor n?

101. El ozono, O_3, absorbe radiación ultravioleta y se disocia en moléculas de O_2 y átomos O: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$. Una muestra de aire de 1,00 L a 22 °C y 748 mm Hg contiene 0,25 ppm de O_3. ¿Qué energía, expresada en julios, debe absorber esta muestra de aire si todas las moléculas de O_3 están disociadas? Suponga que cada fotón absorbido produce la disociación de una molécula de O_3, y que la longitud de onda de la radiación es 254 nm.

102. En la década de 1970, las señales de radio del *Voyager 1* fueron emitidas a una frecuencia de 8,4 GHz. Esta radiación se recibió en la Tierra mediante una antena capaz de detectar señales tan débiles como 4×10^{-21} W. ¿Cuántos fotones por segundo representa este límite de detección?

103. Algunos compuestos metálicos dan color a la llama: por ejemplo, los compuestos de sodio, amarillo; litio, rojo; bario, verde. Se puede utilizar el «ensayo a la llama» para detectar estos elementos. **(a)** En una llama a la temperatura de 800 °C, ¿pueden proporcionar las colisiones, entre átomos gaseosos con energías cinéticas medias, la energía necesaria para la emisión de luz visible? **(b)** Si no es así, ¿qué puede decirse sobre la energía de excitación?

104. El momento angular de un electrón en el átomo de hidrógeno de Bohr es mur, donde m es la masa del electrón, u, su velocidad, y r, el radio de la órbita de Bohr. El momento angular puede tomar solamente los valores $nh/2\pi$, donde n es un número entero, el número de la órbita de Bohr. Demuestre que las *circunferencias* de las diferentes órbitas de Bohr son múltiplos enteros de las longitudes de onda asociadas al electrón considerado como onda de materia.

105. Una molécula de cloro se puede disociar en átomos por absorción de un fotón de suficiente energía. Cualquier exceso de energía se convierte en energía cinética de los átomos al separarse. Si una molécula de cloro en reposo absorbe un fotón de 300 nm de longitud de onda, ¿cuál será la velocidad de los dos átomos al separarse? Suponga que el exceso de energía se reparte por igual en los dos átomos. La energía de enlace del Cl_2 es 242,6 kJ mol^{-1}.

106. Volviendo al ejemplo de recapitulación, determine si $n = 138$ es un estado enlazante. Si es así, ¿qué tipo de estado es? ¿cuál es el radio de la órbita y a cuántas revoluciones por segundo gira el electrón alrededor del núcleo?

107. Utilizando las relaciones dadas en la Tabla 8.1, obtenga los valores finitos de r, en términos de a_0, de los nodos para un orbital 3*s*.

108. Utilice un método gráfico, u otro procedimiento, para determinar el radio en el que la probabilidad de encontrar un orbital 2*s* es máxima.

109. Utilizando las relaciones proporcionadas en la Tabla 8.1, dibuje la superficie correspondiente al 95% de probabilidad de un orbital $4p_x$.

110. Demuestre que el volumen de una capa esférica de radio r y espesor dr es $4\pi r^2 dr$. (*Sugerencia*: este ejercicio requiere cálculo.)

111. En el estado fundamental del átomo de hidrógeno, ¿cuál es la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar de una esfera de radio **(a)** a_0 o **(b)** $2a_0$? (*Sugerencia*: este ejercicio requiere cálculo.)

112. Cuando los átomos en estados excitados colisionan con átomos no excitados, pueden transferir su energía de excitación a esos átomos. La transferencia de energía más eficiente se produce cuando la energía de excitación coincide con la energía de un estado excitado en el átomo sin excitar. Suponiendo que se dispone de un colección de átomos de hidrógeno excitados en el estado $2s^1$, ¿hay alguna transición del He^+ que pueda ser excitada de forma eficiente por los átomos de hidrógeno?

Problemas de seminario

113. Se ha comprobado que un espectro de emisión es una especie de «huella dactilar atómica». Los diferentes aceros son aleaciones de hierro y carbono, conteniendo normalmente uno o más metales más. Basándose en las líneas principales de sus espectros atómicos, ¿cuál de los metales de la siguiente tabla está presente probablemente en una muestra de acero cuyo espectro de emisión hipotético es el que se muestra a continuación? ¿Es probable que existan otros metales en la muestra? Explíquelo.

Principales líneas espectrales de algunos metales de transición del Período 4, en nm

V	306,64	309,31	318,40	318,54	327,11	437,92	438,47	439,00
Cr	357,87	359,35	360,53	361,56	425,44	427,48	428,97	520,45
Mn	257,61	259,37	279,48	279,83	403,08	403,31	403,45	
Fe	344,06	358,12	372,00	373,49	385,99			
Ni	341,48	344,63	345,85	346,17	349,30	351,51	352,45	361,94

▲ **Espectro de emisión hipotético**
En el espectro real, las imágenes fotográficas de las líneas difieren en anchura e intensidad según sea la intensidad de las emisiones que las producen. Algunas de las líneas espectrales no se ven debido a su debilidad.

114. Parece ser que Balmer dedujo su fórmula para el espectro visible del hidrógeno por tanteo. Un procedimiento científico más habitual es representar los datos experimentales y encontrar una ecuación matemática para describir el gráfico. Demuestre que la Ecuación (8.2) describe una línea recta. Indique las variables que se deben representar y determine los valores numéricos de la pendiente y la ordenada en el origen de esta línea. Utilice los datos de la Figura 8.10 para confirmar que las cuatro líneas del espectro visible del hidrógeno se encuentran en la línea recta de la gráfica.

115. Continúe con la analogía de la diana de la Figura 8.34 y represente un gráfico del resumen de la puntuación tabulada debajo. Es decir, represente el número de disparos en función del anillo de puntuación: 50, 40, ... ¿Qué figura del texto se parece más a esta representación? Explique las semejanzas y las diferencias entre las dos.

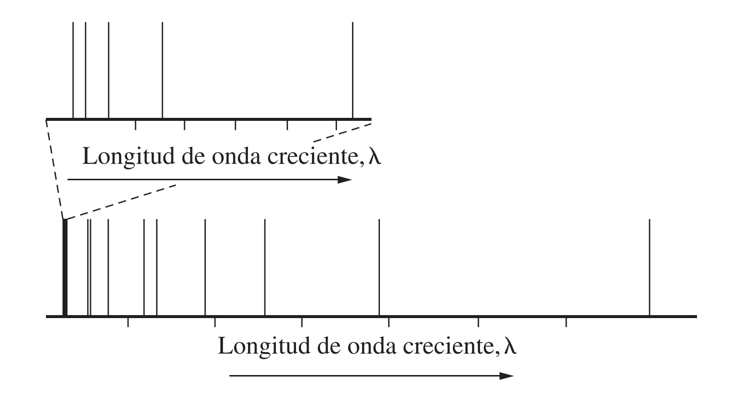
Resumen de puntuación (1500 dardos)

Dardos	Puntuación
200	«50»
300	«40»
400	«30»
250	«20»
200	«10»
150	fuera de la diana

116. Los espectros de emisión y absorción del átomo de hidrógeno presentan espectros de líneas característicos de sistemas cuantizados. En un experimento de absorción, se irradia una muestra de átomos de hidrógeno con luz de longitudes de onda comprendidas entre 100 a 1000 nm. En un experimento de emisión, se excitan los átomos de hidrógeno mediante una fuente de energía que proporciona a los átomos un intervalo de energías desde 1230 a 1240 kJ mol^{-1}. Suponga que el espectro de absorción se obtiene a temperatura ambiente, de manera que todos los átomos están en el estado fundamental.
(**a**) Calcule la posición de las líneas en el espectro de absorción.
(**b**) Calcule la posición de las líneas en el espectro de emisión.
(**c**) Compare los espectros de líneas observados en los dos experimentos. En particular, el número de líneas observadas ¿será el mismo?

117. Cuando la distancia entre los centros de dispersión es comparable a la longitud de onda de la radiación, tiene lugar la difracción de esta.
(**a**) ¿Qué velocidad deben tener los átomos de helio para ser difractados por una película de átomos de plata en la que el espaciado es de 100 pm?
(**b**) Electrones acelerados mediante un cierto potencial son difractados por una fina película de oro. ¿Debe esperar que un haz de protones acelerados mediante el mismo potencial sea difractado cuando incide sobre la película de oro? En caso negativo, ¿qué puede esperar que ocurra en su lugar?

118. El espectro de emisión que se muestra a continuación corresponde a los átomos de hidrógeno en fase gas. Se observan las primeras líneas de emisión desde el número cuántico principal 6 hasta todos los posibles niveles más bajos.



No todas las excitaciones son posibles; las transiciones están limitadas por la *regla de selección*. La regla de selección establece que las transiciones permitidas corresponden a cualquier valor arbitrario de Δn, mientras que $\Delta \ell = \pm 1$. Esta regla de selección está relacionada con la conservación del momento puesto que un fotón tiene un momento angular unidad. Identifique las transiciones, utilizando esta regla de selección, en términos de los tipos de orbitales implicados (s, p, d, f) que se observan en el espectro mostrado.
En presencia de un campo magnético, las líneas se desdoblan en más líneas, de acuerdo con el número cuántico magnético. La regla de selección para transiciones entre diferentes números cuánticos magnéticos es $\Delta m_\ell = 0$ y ± 1. Identifique la línea o líneas del espectro que se desdoblan en mayor número de líneas.

Ejercicios de autoevaluación

119. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** λ; **(b)** ν; **(c)** h; **(d)** ψ; **(e)** número cuántico principal, n.

120. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** espectro atómico (de líneas); **(b)** efecto fotoeléctrico; **(c)** onda de materia; **(d)** principio de incertidumbre de Heisenberg; (e) espín del electrón; **(f)** principio de exclusión de Pauli; **(g)** regla de Hund; **(h)** diagrama de orbitales; **(i)** densidad de carga electrónica; **(j)** densidad electrónica radial.

121. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** frecuencia y longitud de onda; **(b)** luz ultravioleta e infrarroja; **(c)** espectro continuo y discontinuo; **(d)** onda viajera y estacionaria; **(e)** número cuántico y orbital; **(f)** notación *spdf* y diagrama de orbitales; **(g)** bloque *s* y bloque *p*; **(h)** grupo principal y elemento de transición; **(i)** el estado fundamental y un estado excitado de un átomo de hidrógeno.

122. Describa dos semejanzas y dos diferencias entre los orbitales de átomos multielectrónicos y los orbitales de hidrógeno.

123. Explique el concepto *carga nuclear efectiva*, ¿cómo se relaciona con el efecto de apantallamiento?

124. Explique la diferencia entre un orbital p_x, p_y, p_z. con ayuda de un dibujo.

125. Explique la diferencia entre un orbital $2p_z$ y $3p_z$. con ayuda de un dibujo.

126. Si viajan a la misma velocidad, ¿cuál de las siguientes ondas de materia tiene la longitud de onda más larga? Justifíquelo. (a) electrón; (b) protón; (c) neutrón; (d) partícula α (He^{2+}).

127. Para la radiación electromagnética transmitida en el vacío, establezca si cada una de las siguientes propiedades es directamente proporcional, inversamente proporcional o independiente de la frecuencia: **(a)** velocidad; **(b)** longitud de onda; **(c)** energía por mol. Justifíquelo.

128. Sir James Jeans describió el efecto fotoeléctrico de esta forma: «No solo prohibe matar dos pájaros con una piedra sino matar un pájaro con dos piedras». Comente el motivo de esta analogía en relación a la nota al margen de la Sección 8.3.

129. Construya un mapa conceptual que muestre las ideas de la mecánica cuántica moderna.

130. Construya un mapa conceptual que muestre los orbitales atómicos del hidrógeno y sus propiedades.

131. Construya un mapa conceptual para las configuraciones de los átomos multielectrónicos.

9

La tabla periódica y algunas propiedades atómicas

CONTENIDO

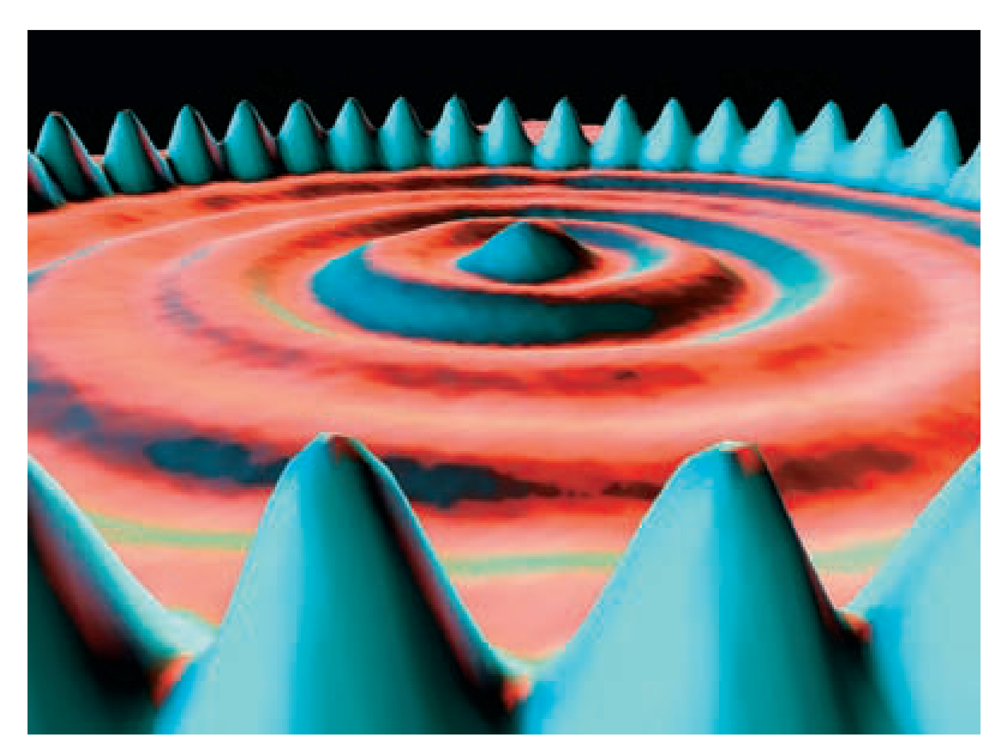


Imagen de un microscopio de barrido por efecto túnel, de 48 átomos de hierro adsorbidos sobre una superficie de átomos de cobre. Los átomos de hierro se colocaron en posición con la punta del microscopio para crear una barrera que fuerce a algunos electrones de los átomos de cobre, a un estado cuántico que se ve como anillos circulares de densidad electrónica. Los colores son generados por la aplicación de tratamiento de imágenes. En este capítulo se estudia la tabla periódica y las propiedades de átomos e iones.

Los químicos valoran la tabla periódica como un medio para organizar su disciplina y continuarían usándola incluso si nunca se hubiesen dado cuenta de su fundamento. La explicación de los principios en los que está basada la tabla periódica no se encontró hasta aproximadamente cincuenta años después de haberse propuesto la tabla.

La tabla periódica se basa en las configuraciones electrónicas de los elementos estudiadas en el Capítulo 8. En este capítulo se utilizará la tabla como marco para examinar algunas propiedades de los elementos tales como radios atómicos, energías de ionización, afinidades electrónicas. Estas propiedades atómicas se utilizarán en el estudio del enlace químico de los dos capítulos siguientes. La tabla periódica en sí misma será una guía indispensable para nosotros en gran parte de lo que queda del texto.

9.1 Clasificación de los elementos. La ley periódica y la tabla periódica

En 1869 Dmitri Mendeleev y Lothar Meyer propusieron independientemente la **ley periódica:**

> Cuando los elementos se organizan en orden creciente de sus masas atómicas, algunos conjuntos de propiedades se repiten periódicamente.

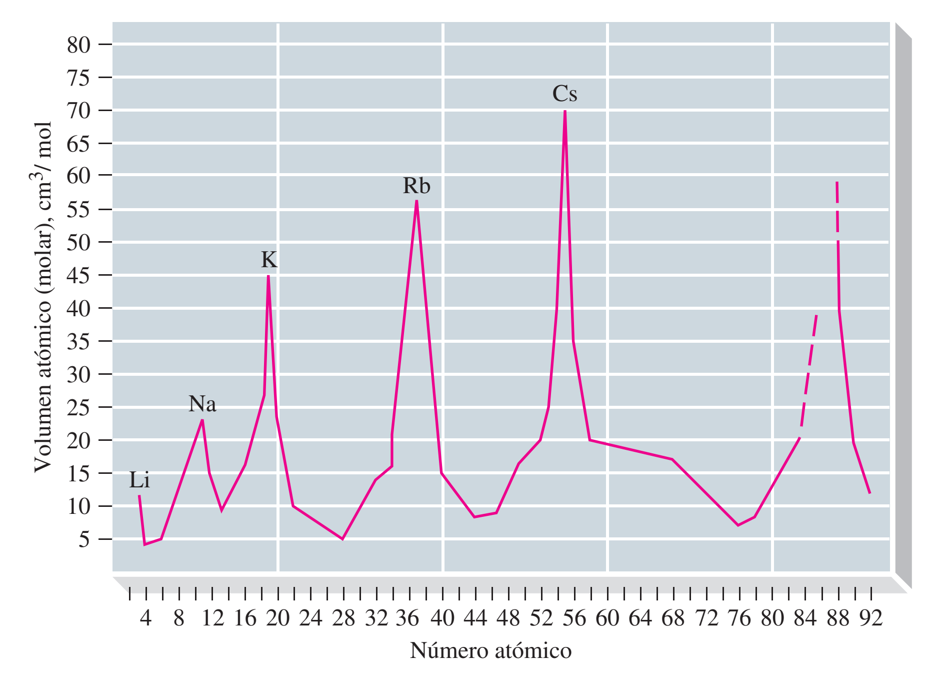
Meyer basó su ley periódica en la propiedad denominada volumen atómico, la masa atómica de un elemento dividida por la densidad de su forma sólida. Ahora esta propiedad se llama *volumen molar*.

$$\text{Volumen atómico (molar) (cm}^3\text{/mol)} = \text{masa molar (g/mol)} \times 1/d \text{ (cm}^3\text{/g)} \quad \textbf{(9.1)}$$

Meyer presentó sus resultados como una representación del volumen atómico frente a la masa atómica. Ahora se suelen representar estos resultados como puede verse en Figura 9.1 que muestra el volumen molar frente a número atómico. Observe cómo los valores grandes de los volúmenes atómicos se repiten periódicamente para los metales alcalinos: Li, Na, K, Rb y Cs. Meyer examinó otras propiedades físicas de los elementos y sus compuestos tales como la dureza, compresibilidad y punto de ebullición y encontró que muchas de ellas también adoptan valores que se repiten periódicamente.

La tabla periódica de Mendeleev

Ya hemos descrito la tabla periódica como una clasificación en forma de tabla que agrupa los elementos similares. El trabajo de Mendeleev atrajo más atención que el de Meyer por dos motivos: Mendeleev dejó espacios en blanco para elementos todavía por descubrir y corrigió los valores de algunas masas atómicas. Los espacios que dejó en blanco correspondían a las masas atómicas 44, 68, 72 y 100, masas de los elementos que ahora conocemos como escandio, galio, germanio y tecnecio. Dos de los valores de masa atómica que corrigió fueron los del indio y el uranio.



▲ FIGURA 9.1
Ilustración de la ley periódica. Variación del volumen atómico con el número atómico
El volumen atómico se representa frente al número atómico en esta adaptación de los diagramas realizados por Meyer en 1870. Por supuesto, en la época de Meyer había muchos elementos como los gases nobles que no habían sido descubiertos todavía. Los máximos del gráfico corresponden a los metales alcalinos (Li, Na, K, etc.). Los no metales se sitúan en las partes ascendentes de la curva y los metales en los máximos, en las partes descendentes y en los mínimos.

Reihen	Gruppe I. — R^2O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R^2O^3	Gruppe IV. RH^4 RO^2	Gruppe V. RH^3 R^2O^5	Gruppe VI. RH^2 RO^3	Gruppe VII. RH R^2O^7	Gruppe VIII. — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	– = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	– = 68	– = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	– = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	–	–	–	– – – –
9	(–)	–	–	–	–	–	–	
10	–	–	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	–	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12	–	–	–	Th = 231	–	U = 24[illegible]		

▲ **Dmitri Mendeleev (1834-1907)**
Mendeleev descubrió la tabla periódica al intentar sistematizar las propiedades de los elementos para presentarlas en un libro de texto de química. Su libro tuvo una gran influencia, alcanzando ocho ediciones en vida de Mendeleev y cinco más después de su muerte.

Mendeleev dispuso los elementos de su tabla periódica en ocho grupos (Gruppe) y doce filas (Reihen). Las fórmulas aparecen como Mendeleev las escribió. R^2O, RO, etc., son fórmulas de óxidos (como Li_2O, MgO, ...), RH^4, RH^3, etc, son fórmulas de hidruros (como CH_4, NH_3, ...).

► Veremos otras propiedades de los metales alcalinos en la Sección 9.7.

En la tabla de Mendeleev, los elementos similares están en grupos verticales y sus propiedades cambian gradualmente de arriba abajo en el grupo. Por ejemplo hemos visto que los metales alcalinos (Grupo I de Mendeleev) tienen todos volúmenes molares grandes (*veáse* la Figura 9.1). También tienen puntos de fusión bajos, que decrecen en el orden

$$\text{Li (174 °C)} > \text{Na (97.8 °C)} > \text{K (63.7 °C)} > \text{Rb (38.9 °C)} > \text{Cs (28.5 °C)}$$

Los metales alcalinos presentan en sus compuestos el estado de oxidación +1, formándose compuestos iónicos como NaCl, KBr, CsI, Li_2O, etc.

Descubrimiento de nuevos elementos

Tres de los elementos previstos por Mendeleev fueron descubiertos poco después de aparecer su tabla periódica de 1871 (el galio en 1875, el escandio en 1879 y el germanio en 1886). La Tabla 9.1 muestra la concordancia existente entre las predicciones de Mendeleev para el eka-silicio y las propiedades observadas para el elemento germanio, descubierto en 1886. Frecuentemente, los conceptos científicos nuevos se van asentando lentamente, pero el éxito de las predicciones de Mendeleev animó a los químicos a adoptar su tabla bastante rápidamente.

► El término *eka* procede del sánscrito y significa «primero». Es decir, eka-silicio significa literalmente que primero viene el silicio (y después viene el elemento desconocido).

TABLA 9.1 Predicciones y valores experimentales de las propiedades del germanio

Propiedad	Predicción Eka-silicio (1871)	Observado Germanio (1886)
Masa atómica	72	72,6
Densidad, g/cm^3	5,5	5,47
Color	gris sucio	blanco grisáceo
Densidad del óxido, g/cm^3	EsO_2: 4,7	GeO_2: 4,703
Punto de ebullición del cloruro	$EsCl_4$: menos de 100 °C	$GeCl_4$: 86 °C
Densidad del cloruro, g/cm^3	$EsCl_4$: 1,9	$GeCl_4$: 1,887

Mendeleev no previó el grupo de elementos formado por los gases nobles y no dejó espacios en blanco para ellos. El descubridor de estos elementos, William Ramsay, propuso colocarlos en un grupo aparte de la tabla. Como el argón, el primer elemento del grupo en ser descubierto (1894), tenía una masa atómica mayor que la del cloro y parecida a la del potasio, Ramsay situó al nuevo grupo, al que llamó grupo 0, entre el de los elementos halógenos (grupo VII) y el de los metales alcalinos (grupo I).

El número atómico como base de la ley periódica

Mendeleev tuvo que colocar algunos elementos rompiendo el orden de masa atómicas crecientes para poder situarlos en los grupos adecuados de su tabla periódica. Mendeleev supuso que esto se debía a errores en las masas atómicas. Cuando mejoraron los métodos de determinción de masas atómicas y se descubrió el argón (grupo 0, masa atómica 39,9), que fue situado delante del potasio (grupo I, masa atómica 39,1), se hizo evidente que unos pocos elementos permanecerían siempre «descolocados». En esta época, las colocaciones desordenadas estaban justificadas por la evidencia química. Los elementos se colocaban en los grupos que su comportamiento químico indicaba. No había explicación teórica para este reordenamiento. Las cosas cambiaron en 1913 gracias a la investigación sobre los espectros de rayos X de los elementos realizada por H. G. J. Moseley.

▲ **Henry G. J. Moseley (1887-1915)**
Moseley perteneció al grupo de brillantes científicos que comenzaron sus carreras trabajando con Ernest Rutherford. Murió trágicamente durante la primera guerra mundial en Gallipoli (Turquía).

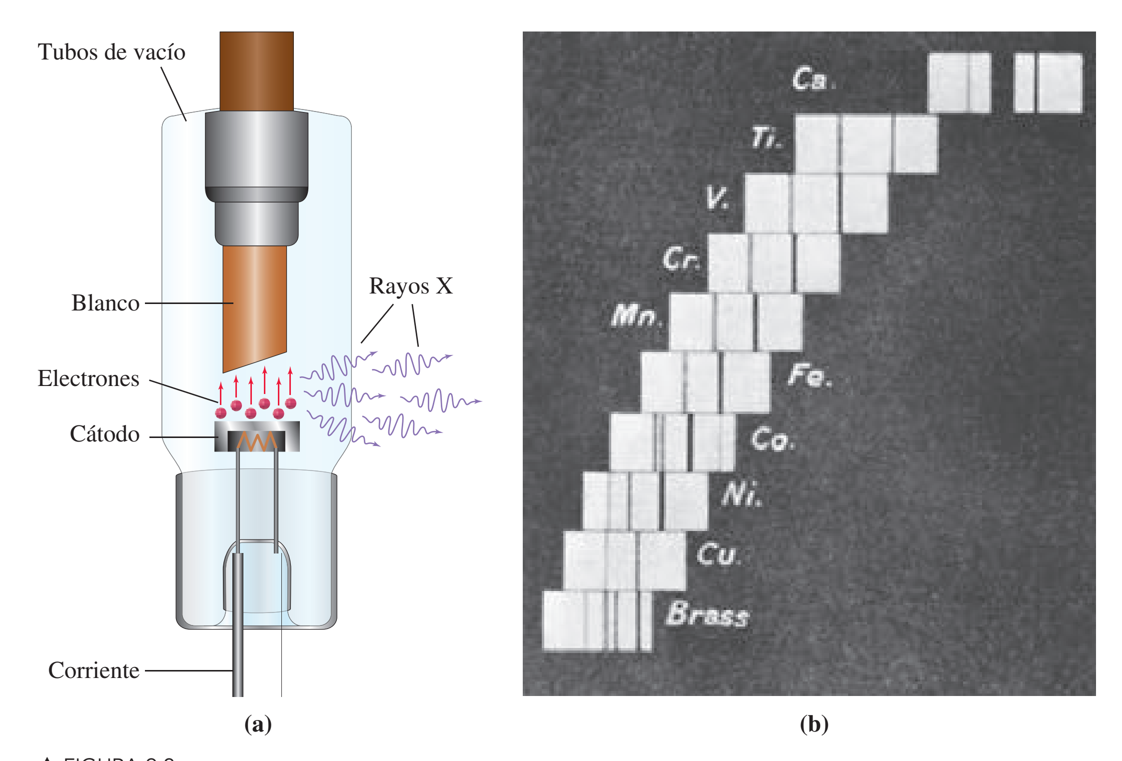
Como se ha visto en el Capítulo 2, los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta frecuencia, que se obtienen cuando un haz de rayos catódicos (electrones) incide sobre el ánodo de un tubo de rayos catódicos (*veáse* la Figura 9.2a). El ánodo es el *blanco*. Moseley conocía el modelo atómico de Bohr y explicó la emisión de rayos X como sigue: si los electrones con que se bombardea el blanco tienen suficiente energía pueden arrancar electrones de los orbitales internos de los átomos metálicos del blanco. Los electrones de los orbitales más externos pasan a ocupar estos huecos emitiendo fotones de rayos X cuyas energías son la diferencia de energía entre el nivel de partida y el nivel donde se ha producido el hueco (*veáse* la Figura 8.13). Moseley razonó que como las energías de las órbitas electrónicas dependen de la carga del núcleo, las frecuencias de los rayos X emitidos deberían depender de las cargas de los núcleos en los átomos del blanco. Utilizando las técnicas que acababan de desarrollar un grupo formado por padre e hijo, W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg, Moseley obtuvo fotografías de los espectros de rayos X y asignó frecuencias a las líneas espectrales. Los espectros que obtuvo para los elementos comprendidos entre Ca y Zn se muestran en la Figura 9.2(b).

Moseley fue capaz de establecer una correlación entre las frecuencias de los rayos X y los números equivalentes a las cargas de los núcleos que correspondían a las posiciones de los elementos en la tabla periódica de Mendeleev. Por ejemplo, al aluminio, elemento décimotercero de la tabla, le asignó el *número atómico* 13. La ecuación de Moseley es $\nu = A(Z - b)^2$, donde ν es la frecuencia de los rayos X, Z es el número atómico y A y b son constantes. Moseley utilizó esta relación para predecir tres nuevos elementos ($Z = 43$, 61 y 75), que fueron descubiertos en 1937, 1945 y 1925, respectivamente. También demostró que no podían aparecer nuevos elementos en la zona de la tabla periódica que él estudiaba (desde $Z = 13$ hasta $Z = 79$). Todos los números atómicos disponibles habían sido asignados. Por tanto, deberíamos reformular la ley periódica desde el punto de vista del trabajo de Moseley.

Las propiedades semejantes se repiten periódicamente cuando los elementos se organizan en orden creciente de sus números atómicos.

Descripción de una tabla periódica moderna. Tabla periódica larga

La tabla periódica de Mendeleev estaba formada por ocho grupos. La mayoría de las tablas periódicas modernas organizan los elementos en 18 grupos. Revisemos ahora brevemente la descripción de la tabla periódica de la Sección 2.6.



▲ FIGURA 9.2
Espectros de rayos X de varios elementos obtenidos por Moseley
(a) El filamento caliente emite electrones por el proceso llamado emisión termoiónica. Los electrones se aceleran por medio de un alto voltaje, y colisionan con el metal que se pone como blanco. Estos electrones con mucha energía ionizan los electrones de las capas internas de los átomos del metal, que hace de blanco. Como consecuencia, los electrones de las capas externas caen a ocupar las vacantes, y emiten fotones de rayos X correspondientes a la diferencia de energías entre los dos orbitales. (b) En esta fotografía del trabajo publicado por Moseley en 1913, pueden verse dos líneas para cada elemento, comenzando con el Ca en la parte superior. Para los sucesivos elementos, las líneas se van desplazando hacia la izquierda, que es el sentido creciente de la frecuencia de los rayos X en estos experimentos. La aparición de más de dos líneas indica que la muestra tenía uno o más elementos o impurezas. Por ejemplo observe cómo una de las líneas del espectro del Co se corresponde con una línea del espectro del Fe y otra se corresponde con una línea del espectro del Ni. El latón («brass») que es una aleación de cobre y cinc, tiene dos líneas para el Cu y dos para el Zn.

En la tabla periódica, los grupos verticales reúnen a los elementos que tienen propiedades semejantes. Los períodos horizontales de la tabla están dispuestos en orden creciente de números atómicos de izquierda a derecha. Los grupos se numeran en la parte superior y los períodos en el extremo de la izquierda. Los primeros dos grupos, el bloque *s*, y los últimos seis grupos, el bloque *p*, constituyen los elementos de los *grupos principales*. Por su situación intermedia entre el bloque *s* y el bloque *p*, los elementos del bloque *d* se llaman elementos de *transición*. Si los elementos del bloque *f*, denominados a veces elementos de *transición interna*, se incorporasen en el cuerpo principal de la tabla, esta debería aumentar su anchura hasta incluir 32 elementos. La tabla sería demasiado ancha para caber en una página impresa y por ello los elementos del bloque *f* se sacan de la tabla y se colocan en la parte inferior. Los 15 elementos que van a continuación del bario ($Z = 56$) se llaman *lantánidos* y los 15 que siguen al radio ($Z = 88$) se llaman *actínidos*.

9.2 Metales, no metales y sus iones

En la Sección 2.6, se establecieron dos categorías de elementos: *metales* y *no metales* y se describieron en función de sus propiedades físicas. La mayoría de los metales son buenos conductores del calor y la electricidad, son maleables y dúctiles y sus puntos de fusión tienen valores moderados o altos. En general, los no metales no conducen el calor ni

la electricidad y son sólidos no maleables (son frágiles), incluso muchos no metales son gases a temperatura ambiente.

Examinando las distintas zonas de la tabla periódica de la contracubierta delantera, vemos que una mayoría de los elementos son metales (zona naranja) y que los no metales (zona azul) están situados al lado derecho de la tabla. Los gases nobles (púrpura) se consideran como un grupo especial de no metales. Los metales y no metales se separan a menudo por medio de una línea diagonal escalonada y se suelen llamar metaloides (verde) a varios elementos situados a lo largo de esta diagonal. Los **metaloides** son elementos que tienen el aspecto de metales y se comportan como ellos en algunos aspectos pero tienen también algunas propiedades no metálicas.

La tabla periódica original basaba las posiciones de los elementos en sus propiedades físicas y químicas fácilmente observables. En el Capítulo 8 se vio que existe una estrecha correlación entre las posiciones de los elementos y sus configuraciones electrónicas. Por tanto, parece que las propiedades físicas y químicas de los elementos están en gran medida determinadas por sus configuraciones electrónicas, especialmente las de su capa de electrones más externa o capa de *valencia*. Los miembros consecutivos de una serie de elementos de grupos principales de un mismo período (como el P, S y Cl) tienen propiedades significativamente diferentes porque las configuraciones electrónicas de sus capas de valencia son distintas. Dentro de una serie de transición, las diferencias en las configuraciones electrónicas están en su mayoría en las capas más internas y por ello es posible encontrar similitudes entre los elementos de transición vecinos que están en un mismo período. Especialmente se encuentran muchas propiedades semejantes para los miembros adyacentes del mismo período dentro del bloque *f*. De hecho, la gran semejanza existente entre los elementos lantánidos supuso un reto especial para los químicos del siglo diecinueve que intentaron separar e identificar estos elementos.

◀ Los metaloides (como el silicio) son semiconductores y los materiales compuestos de metaloides juegan un papel importante en la tecnología de microcomputadores.

Comencemos ahora a explorar las relaciones entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los elementos. Empezaremos por examinar los gases nobles.

Gases nobles

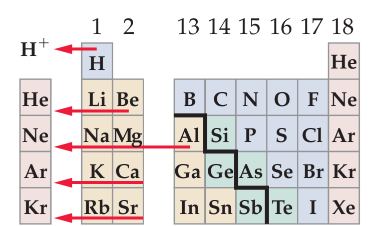
Los átomos de los gases nobles tienen el número máximo de electrones permitido en la capa de valencia de un átomo, dos en el helio ($1s^2$) y ocho en los otros átomos de gases nobles (ns^2np^6). Estas configuraciones electrónicas son muy difíciles de modificar y parecen proporcionar un alto grado de inercia química a los gases nobles. Es interesante observar que los metales del bloque *s*, junto con el Al del grupo 13, tienden a perder los electrones necesarios para adquirir las configuraciones electrónicas de los gases nobles. Por otra parte, los no metales tienden a ganar los electrones necesarios para alcanzar estas mismas configuraciones

◀ Se han obtenido compuestos de radón, xenón y criptón. Recientemente se han obtenido también, compuestos con argón.

Iones metálicos de los grupos principales

Las configuraciones electrónicas de los átomos de los grupos 1 y 2, los metales más activos, solo se diferencian de las de gases nobles del período precedente en uno o dos electrones del orbital *s* de una nueva capa electrónica. Si a un átomo de K se le quita su electrón más externo, se transforma en el *ion positivo* K^+, con la configuración electrónica [Ar]. Un átomo de Ca adquiere la configuración [Ar] tras perder dos electrones.

$$K\,([Ar]4s^1) \longrightarrow K^+\,([Ar]) + e^-$$
$$Ca\,([Ar]4s^2) \longrightarrow Ca^{2+}([Ar]) + 2\,e^-$$



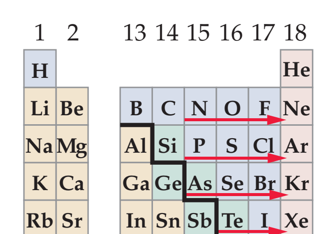
▲ Los metales tienden a perder electrones para alcanzar las configuraciones de los gases nobles.

Aunque los átomos metálicos no pierden electrones espontáneamente, suele haber otros procesos (como la atracción entre iones positivos y negativos) que ocurren simultáneamente y proporcionan la energía necesaria para causar la ionización. El aluminio es el único metal del bloque *p* que forma un ion con configuración de gas noble, Al^{3+}. Esto sucede porque todos los demás elementos del bloque *p* deberían perder 10 electrones *d* para alcanzar la configuración de gas noble. Las configuraciones electrónicas de los otros iones metálicos del bloque *p* se resumen en la Tabla 9.2.

TABLA 9.2 Configuraciones electrónicas de algunos iones de metales[a]

«Gas noble»		«Pseudo gas noble»[b]	«18 + 2»[c]	Otros
Li^+	Be^{2+}	Ga^{3+}	In^+	Cr^{2+}, Cr^{3+}
Na^+	Mg^{2+}	Tl^{3+}	Tl^+	Mn^{2+}, Fe^{2+}
K^+	Ca^{2+}	Cu^+	Sn^{2+}	Fe^{3+}, Co^{2+}
Rb^+	Sr^{2+}	Ag^+, Au^+	Pb^{2+}	Ni^{2+}, Cu^{2+}
Cs^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Sb^{3+}	
Fr^+	Ra^{2+}		Bi^{3+}	
Al^{3+}				

[a]Los iones metálicos de los grupos principales están en negro y los iones de los elementos de transición en azul.
[b]En la configuración denominada de «pseudo gas noble» se han perdido todos los electrones de la capa más externa. La capa de electrones que precede a ésta se convierte en capa de valencia del ion conteniendo 18 electrones, como por ejemplo Ga^{3+}: $[Ne]3s^23p^63d^{10}$.
[c]En la configuración denominada «18 + 2» se han perdido todos los electrones de la capa más externa, excepto los dos electrones *s*, obteniéndose un ion con 18 electrones en la capa que precede a la más externa y 2 electrones en esta última, como por ejemplo Sn^{2+}: $[Ar]3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2$.



▲ Los no metales tienden a ganar electrones para alcanzar las configuraciones electrónicas de los gases nobles.

Iones no metálicos de los grupos principales

Los átomos de los grupos 17 y 16, los no metales más activos, tienen uno y dos electrones menos que el gas noble que está al final de su período. Los átomos de los grupos 17 y 16 pueden adquirir las configuraciones electrónicas de los átomos de gases nobles *ganando* el número adecuado de electrones.

$$\text{Cl}\,([\text{Ne}]3s^23p^5) + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-\,([\text{Ar}])$$
$$\text{S}\,([\text{Ne}]3s^23p^4) + 2\,e^- \longrightarrow \text{S}^{2-}\,([\text{Ar}])$$

En muchos casos un átomo no metálico ganará un único electrón espontáneamente, pero se requiere una aportación de energía para forzarle a aceptar más electrones. Con frecuencia, otros procesos que ocurren simultáneamente (como la atracción entre iones positivos y negativos) proporcionan la energía necesaria. Los iones no metálicos con carga 3− son escasos, pero se conocen algunos nitruros metálicos que contienen el ion nitruro, N^{3-}, y algunos fosfuros metálicos que contienen el ion fosfuro, P^{3-}.

Iones de los metales de transición

Hemos visto en el método *aufbau* que llenamos la subcapa *ns* antes de colocar electrones en la subcapa $(n-1)d$ (*veáse* la Sección 8.11), pero también se ha advertido que los niveles de energía de estas dos subcapas son muy parecidos (Figura 8.36). Así que no es sorprendente que la subcapa *ns* quede vacía cuando los átomos de un metal de transición se ionizan. Por ejemplo, la configuración electrónica de Ti es $[Ar]3d^24s^2$, y la de Ti^{2+} es $[Ar]3d^2$. Más aún, podemos esperar que en algunos casos puedan perderse uno o más electrones $(n-1)d$ junto con los electrones *ns*. Esto sucede cuando se forma, Ti^{4+} que tiene la configuración de [Ar].

Unos pocos átomos de los metales de transición adquieren las configuraciones electrónicas de los gases nobles al formar cationes, tales como el Ti en Ti^{4+} y el Sc en Sc^{3+}, pero esto no sucede para la mayoría de los átomos de los metales de transición (*véase* la Tabla 9.2). Un átomo de hierro no adquiere una configuración electrónica de gas noble cuando pierde sus electrones $4s^2$ para formar el ion Fe^{2+},

► Una regla nemotécnica útil es que se puede obtener la configuración electrónica de un catión a partir de la de una especie neutra eliminando en primer lugar los electrones que ocupan los orbitales con número cuántico *más alto.*

$$\text{Fe}\,([\text{Ar}]3d^64s^2) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}\,([\text{Ar}]3d^6) + 2\,e^-$$

ni tampoco cuando pierde otro electrón 3*d* para formar el ion Fe^{3+}.

$$\text{Fe}\,([\text{Ar}]3d^64s^2) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}\,([\text{Ar}]3d^5) + 3\,e^-$$

La subcapa 3*d* del Fe^{3+} está medio llena, lo que ayuda a entender la facilidad con que se oxidan los compuestos de hierro(II) a compuestos de hierro(III). La configuración electrónica con subcapas *d* o *f* llenas o semillenas tiene una estabilidad especial y hay muchos iones de metales de transición que tienen este tipo de configuraciones.

Hidrógeno

Al contrario que los restantes elementos, el hidrógeno no tiene un lugar bien definido en la tabla periódica. Su situación especial se debe a que sus átomos tienen solamente un electrón, con configuración $1s^1$. Esto hace que coloquemos al hidrógeno en el grupo 1, aunque lo clasifiquemos como no metal. El hidrógeno se comporta como un metal cuando se somete a presiones de 2 millones de bar aproximadamente, condiciones muy distantes de las habituales en el trabajo de laboratorio. En algunas tablas periódicas se encuentra en el grupo 17 porque, como a los halógenos, al hidrógeno solo le falta un electrón para tener la configuración electrónica de un gas noble. Sin embargo, el hidrógeno no se parece mucho a los halógenos. Por ejemplo, el F_2 y Cl_2 son muy buenos agentes oxidantes pero el H_2 es un agente reductor. Aún hay otra posibilidad de situar al hidrógeno: colocarlo solo, en la parte superior de la tabla y hacia el centro.

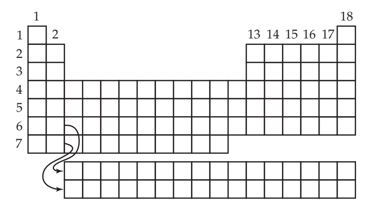
9.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sitúe en la tabla periódica en blanco que se reproduce al margen, los elementos que se ajustan a la siguiente descripción:

(a) un gas noble que tiene la misma configuración electrónica que el catión Na^+;

(b) un anión de un no metal con carga 3− que tiene la configuración electrónica de un gas noble;

(c) un ion de metal de transición con carga 2+ que no tiene electrones *s* ni *p* en su capa de valencia.



9.3 El tamaño de los átomos y los iones

Hemos visto en capítulos anteriores la importancia que tienen las masas atómicas en temas de estequiometría. Para comprender algunas propiedades físicas y químicas, necesitamos saber algo sobre el tamaño de los átomos. En esta sección describiremos el radio atómico, que es la primera de las propiedades atómicas que estudiaremos en este capítulo.

Radios atómicos

Desgraciadamente, es difícil definir el radio atómico. La probabilidad de encontrar un electrón disminuye al aumentar la distancia al núcleo, pero no llega nunca a hacerse cero. No hay unos límites precisos para el átomo. Se podría definir un radio atómico *efectivo*, como, por ejemplo, la distancia al núcleo que comprende el 95 por ciento de la densidad de carga electrónica. Pero de hecho lo único que se puede medir es la distancia entre los núcleos de átomos adyacentes (distancia internuclear). El radio atómico se define en función de la distancia internuclear. Aunque esta distancia varía, dependiendo de si los átomos están unidos mediante un enlace químico o simplemente en contacto sin formar enlace.

Como estamos interesados primordialmente en átomos enlazados, pondremos nuestro énfasis en un radio atómico basado en la distancia entre los núcleos de dos átomos unidos por un enlace químico. El **radio covalente** es la mitad de la distancia existente entre los núcleos de dos átomos idénticos unidos por un enlace covalente simple. El **radio iónico** está basado en la distancia existente entre los núcleos de iones unidos por un enlace iónico. Como los iones no tienen el mismo tamaño, esta distancia debe repartirse adecuadamente entre el catión y el anión. Una forma de repartir la densidad electrónica entre los iones es definir el radio de uno de ellos y calcular el otro por diferencia. El convenio escogido es asignar al O^{2-} un radio iónico de 140 pm. Otra alternativa sería asignar un radio iónico al ion F^-. Cuando se utilizan radios iónicos es muy importante observar cuál es el convenio utilizado y no mezclar radios de diferentes convenios. Comenzando con un radio de 140 pm para el O^{2-}, puede obtenerse el radio de Mg^{2+} a partir de la distan-

► A pesar de no ser unidad SI, la unidad angstrom, Å, es muy utilizada todavía por los cristalógrafos de rayos X y por otros científicos que trabajan con las dimensiones atómicas y moleculares.

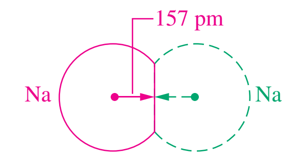
cia internuclear de MgO, el radio de Cl^- a partir de la distancia internuclear en $MgCl_2$ y el radio de Na^+ a partir de la distancia internuclear de NaCl. Para los metales se define un **radio metálico** como la mitad de la distancia existente entre los núcleos de dos átomos contiguos del metal sólido cristalino. Análogamente, en una muestra sólida de un gas noble, la distancia entre los centros de dos átomos contiguos se denomina **radio de Van der Waals**. Hay mucha controversia con los radios atómicos de los gases nobles porque la determinación experimental de los radios de Van der Waals es difícil; por ello, los radios atómicos de los gases nobles se suelen dejar aparte de la discusión sobre las tendencias de los radios atómicos.

La unidad angstrom, Å, ha sido utilizada durante mucho tiempo para las dimensiones atómicas ($1\ \text{Å} = 10^{-10}$ m). Sin embargo, el angstrom no es una unidad SI. Las unidades SI son el nanometro (nm) y el picometro (pm).

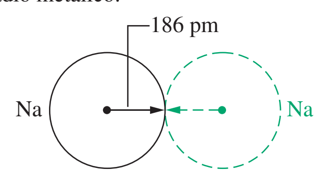
$$1\ \text{nm} = 1 \times 10^{-9}\ \text{m};\ 1\ \text{pm} = 1 \times 10^{-12}\ \text{m};\ 1\ \text{nm} = 1000\ \text{pm} \qquad \textbf{(9.2)}$$

La Figura 9.3 ilustra las definiciones de los radios covalente, iónico y metálico, comparándose estos tres radios para el sodio. En la Figura 9.4 se representa el radio atómico frente al número atómico para un gran número de elementos. En este gráfico se utilizan radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales. La Figura 9.4 indica algunas regularidades en la variación de los radios atómicos, por ejemplo, valores grandes para el grupo 1, disminución a lo largo de los períodos hasta valores pequeños para el grupo 17. Para poder interpretar estas variaciones, debemos volver a un concepto introducido en el Capítulo 8.

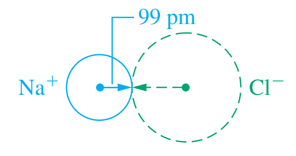
Radio covalente:



Radio metálico:



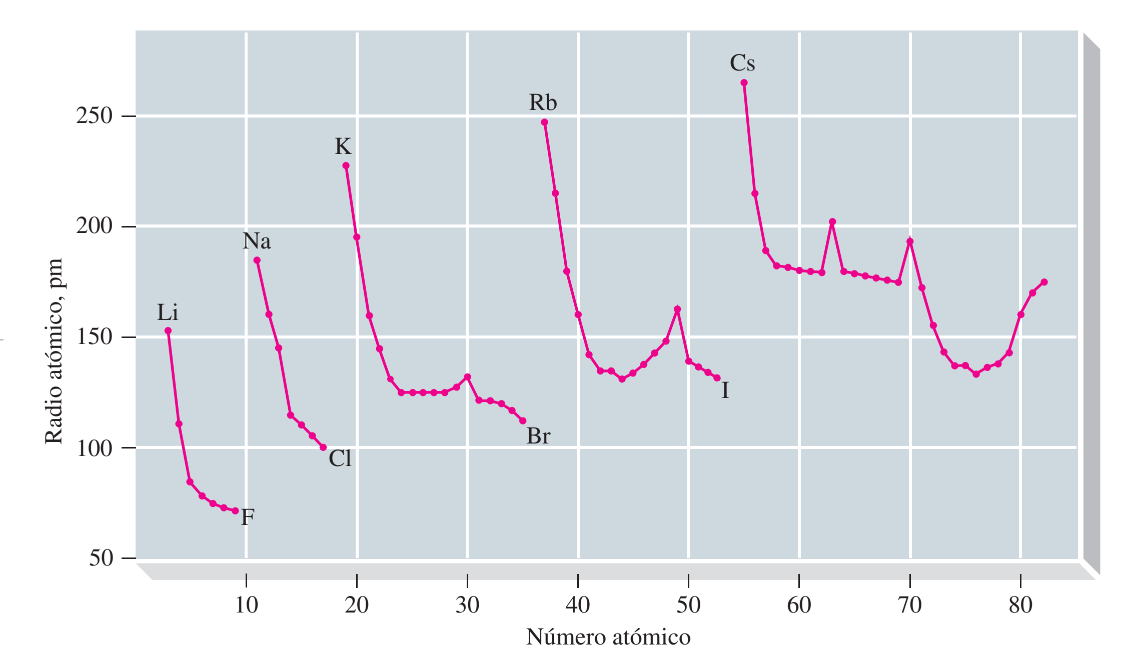
Radio iónico:



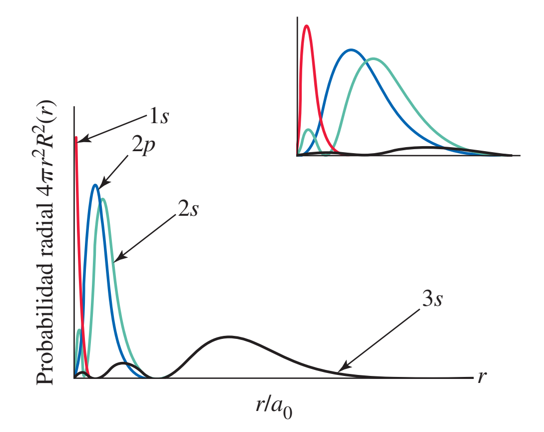
▲ FIGURA 9.3
Comparación de los radios covalente, metálico y iónico
Los radios atómicos están representados por flechas continuas. El radio covalente se basa en la molécula diatómica de Na_2(g) que se encuentra solamente en el sodio gaseoso. El radio metálico se basa en los átomos adyacentes en el sodio sólido, Na(s). El valor del radio iónico de Na^+ se obtiene por el método de comparaciones descrito en el texto.

Apantallamiento y penetración

En la Sección 8.10 se describió la penetración como una medida de la proximidad al núcleo que puede alcanzar el electrón. Al interpretar las distribuciones de probabilidad radiales se vio que los electrones *s*, en virtud de los máximos de probabilidad extra próximos al núcleo (Figura 8.35), penetran más que los electrones *p* y estos a su vez penetran mejor que los electrones *d*. El apantallamiento refleja cómo bloquean los electrones internos la carga nuclear que experimenta un electrón externo.



▲ FIGURA 9.4
Radios atómicos
Los valores representados son radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales. No se incluyen datos de los gases nobles por lo difícil que es medir los radios covalentes de estos elementos (solamente se conocen compuestos de Kr y Xe). Las explicaciones que se suelen dar del significado de los picos pequeños que aparecen en la mitad de algunos períodos están fuera del alcance de este texto.



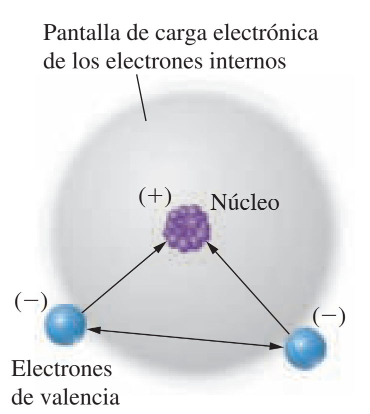
◀ FIGURA 9.5
Distribuciones de probabilidad radial para el magnesio
Representación de $4\pi r^2 R^2(r)$ en función de r para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del magnesio. Los gráficos se obtuvieron a partir de las funciones radiales de la Tabla 8.1 con $Z_{ef} = 11{,}61$ (para 1*s*); $Z_{ef} = 7{,}39$ (para 2*s*); $Z_{ef} = 7{,}83$ (para 2*p*); y $Z_{ef} = 3{,}31$ (para 3*s*). El gráfico insertado tiene un intervalo menor de valores de *r*, para resaltar el comportamiento de las funciones de probabilidad en las proximidades de $r = 0$.

Piense en un proceso hipotético en el que un átomo del tercer período se forma a partir del átomo que le precede, comenzando con el sodio. En este proceso el número de electrones internos está fijado en diez, en la configuración $1s^2 2s^2 p^6$. En una primera aproximación, *supongamos* que los electrones internos cancelan completamente una carga equivalente del núcleo. De este modo los electrones internos protegen o apantallan a los electrones de la capa externa de la fuerza atractiva completa del núcleo. Supongamos también que los electrones de la capa externa no se apantallan unos a otros y definamos de nuevo la **carga nuclear efectiva, Z_{ef},** introducida por primera vez en la Sección 8.10, como la carga nuclear verdadera menos la carga que es apantallada por los electrones.

$$Z_{ef} = Z - S \tag{9.3}$$

Considere S como el número de electrones internos que apantallan o protegen al electrón externo. Basándose en estas hipótesis, en el sodio ($Z = 11$) los diez electrones internos apantallarían 10 unidades de carga nuclear (es decir, $S = 10$) dejando una carga nuclear efectiva de $11 - 10 = +1$. En el magnesio ($Z = 12$), Z_{ef} sería +2. En el aluminio Z_{ef} sería +3 y así sucesivamente a lo largo de un período.

En realidad ninguna de estas hipótesis, apantallamiento completo por los electrones internos y apantallamiento nulo por los de la capa de valencia, es correcta. Estas hipótesis no tienen en cuenta que tanto los electrones internos como los externos ocupan orbitales con distribuciones de probabilidad radial distintas y, por tanto, grados de penetración distintos (Figura 9.5). Por su mayor penetración, un electrón *s* estará menos apantallado por los electrones internos que un electrón *p*. Análogamente, un electrón *p* estará menos apantallado por los electrones internos que un electrón *d*, que tiene una penetración muy inferior. En el sodio los diez electrones internos cancelan solo 8,5 unidades de carga nuclear aproximadamente. El valor de Z_{ef} es alrededor de +2,5 en vez de +1. Por otra parte, los electrones de la capa externa se apantallan algo los unos a los otros por efectos de penetración. Cada electrón externo apantalla al resto de electrones externos un tercio de unidad de carga. Así, la Z_{ef} experimentada por cada uno de los dos electrones externos del magnesio es aproximadamente $12 - 8{,}5 - 1/3 = +3{,}2$ y no +2 (Figura 9.6). Como se verá más adelante, las tendencias en la tabla periódica de las propiedades de los átomos y iones, están muy influenciadas por la carga nuclear efectiva, Z_{ef}.



▲ FIGURA 9.6
El apantallamiento y la carga nuclear efectiva, Zef
El núcleo de un átomo de Mg atrae a dos electrones de valencia (en azul). La carga nuclear +12 del átomo está apantallada, aunque no por completo, por los 10 electrones internos (esfera gris). Los electrones de valencia también se apantallan algo entre sí. El resultado es que la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, es más próxima a +3 que a +2.

Efecto de penetración y de apantallamiento La función de ondas de los átomos multielectrónicos proporciona una descripción cualitativa de los efectos de penetración y de pantalla. En esta descripción simplificada, se sustituye la carga nuclear por Z_{ef} de modo que la energía orbital es aproximadamente

$$E_n = -R_H \frac{Z_{ef}^2}{n^2} \tag{9.4}$$

donde Z_{ef} es la carga nuclear efectiva en la capa correspondiente al valor de n. Los restantes símbolos tienen el significado habitual (*véase* el Capítulo 8). La Ecuación (9.4) tiene la misma forma que la obtenida para la energía del átomo de hidrógeno al resolver la ecuación de Schrödinger. El átomo multielectrónico ha quedado reducido a una aproxi-

▶ El término dominante en la Ecuación (9.5) es el radio de Bohr de la órbita n de Bohr. La fórmula de los orbitales de un átomo de hidrógeno se puede obtener tomando: $Z_{ef} = 1$.

mación monoelectrónica, que es una gran simplificación, pero muy útil. Se toma como tamaño medio de un orbital el valor medio de la distancia del electrón al núcleo en ese orbital, $\bar{r}_{nl}$.

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z_{ef}} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\ell(\ell + 1)}{n^2} \right] \right\} \quad (9.5)$$

9.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿De dónde proceden las estimaciones del apantallamiento electrónico?

Estas estimaciones se obtienen a partir de un análisis de las funciones de onda de los átomos plurielectrónicos. La ecuación de Schrödinger puede resolverse exactamente para el átomo de H, pero solo de forma aproximada para átomos plurielectrónicos. El cálculo se basa en suponer que cada electrón del átomo ocupa un orbital similar a los del átomo de hidrógeno. Sin embargo, para establecer la forma funcional del orbital se supone además que el electrón se mueve bajo un campo efectivo o promedio, debido a los otros electrones. Con esta hipótesis, la complicada ecuación de Schrödinger plurielectrónica se transforma en un sistema de ecuaciones, una para cada electrón. En cada ecuación aparecen el campo efectivo y la forma funcional del orbital del electrón, ambos desconocidos. Para resolver este sistema de ecuaciones, se supone una forma funcional de los orbitales, se calcula la energía potencial promedio de cada electrón y se resuelve el sistema obteniéndose un nuevo conjunto de orbitales, uno para cada electrón. Se supone que estos nuevos orbitales son mejores que los estimados inicialmente y con ellos se calcula un nuevo campo efectivo para los electrones. El proceso se repite hasta que los orbitales calculados apenas cambien.

Este proceso iterativo, conocido con el nombre de *método del campo autoconsistente (SCF, self-consistent field)*, fue diseñado por Douglas Hartree en 1936, antes del desarrollo de los ordenadores. Actualmente las funciones de onda de átomos y moléculas se obtienen aplicando el procedimiento SCF en ordenadores. Esto ha permitido calcular propiedades moleculares a partir de las funciones de onda por el procedimiento SCF, acuñándose el término de modelización molecular. La modelización molecular es una herramienta importante en la investigación química moderna.

Los orbitales atómicos obtenidos mediante cálculos SCF tienen muchos aspectos comunes con los del átomo de hidrógeno. La dependencia angular de ambos orbitales es idéntica, de modo que podemos identificar los orbitales s, p, d, f por sus formas características. Las funciones radiales de los orbitales son distintas porque el campo efectivo es diferente del correspondiente al átomo de hidrógeno, pero puede definirse el número cuántico principal. Por tanto, cada electrón del átomo plurielectrónico tiene asociados cuatro números cuánticos n, ℓ, m_ℓ y m_s. Las estimaciones de las constantes de apantallamiento se basan en el análisis de las funciones radiales obtenidas a partir de cálculos SCF.

Los símbolos de la Ecuación (9.5) tienen el significado habitual. Esta ecuación también es idéntica a la ecuación para el átomo de hidrógeno o de los iones hidrogenoides con la carga nuclear sustituida por Z_{ef} para aproximar los efectos plurielectrónicos. Las Ecuaciones (9.4) y (9.5) son aproximadas pero proporcionan una interpretación semicuantitativa muy útil de las propiedades atómicas. A continuación se estudian las tres variaciones más importantes de los radios atómicos en la tabla periódica.

RECUERDE

que los electrones de valencia s y p tienen alguna probabilidad de estar cerca del núcleo (*véase* la Figura 8.35). Estos electrones penetran las capas internas y experimentan una fuerza atractiva mayor que la que cabría esperar.

1. **Variación de los radios atómicos en un grupo de la tabla periódica.** Como puede verse en la Figura 8.35 y en la Ecuación (9.5), cuanto mayor es n más lejos del núcleo existirán valores apreciables de la densidad de probabilidad radial. Por tanto, se puede esperar que cuantas más capas electrónicas tenga el átomo, más grande será este. Esto es correcto para los miembros de los grupos que tienen los números atómicos más bajos, donde el radio aumenta mucho de un período al siguiente (por ejemplo al pasar del Li al Na y del Na al K en el grupo 1). Para números atómicos más altos el aumento del radio es menor (como

al pasar del K al Rb y del Rb al Cs en el grupo 1). En estos elementos de número atómico más alto, los electrones de las capas externas están atraídos más fuertemente de lo esperado porque los electrones de las capas internas que están en subcapas *d* y *f* apantallan el núcleo de un modo menos efectivo que los electrones *s* y *p*, es decir, Z_{ef} es mayor de lo esperado. Sin embargo, en general, se cumple que:

Cuantas más capas electrónicas tenga el átomo, mayor será su tamaño. Los radios atómicos de un grupo de elementos aumentan de arriba a abajo.

2. **Variación de los radios atómicos en un período de la tabla periódica.** En la Figura 9.4 vemos que, en general, los radios atómicos disminuyen de izquierda a derecha a lo largo de un período. Un examen cuidadoso de la Figura 9.4 indica que los elementos de transición no presentan esta disminución de los radios atómicos. Veamos primero la variación general de los radios y después lo que tienen de especial los elementos de transición.

   A lo largo de un período, el número atómico de los sucesivos elementos aumenta de uno en uno. En los elementos de los grupos principales, este aumento del número atómico va acompañado por la adición de un electrón en la capa de valencia. Los electrones de la capa de valencia, al estar en la misma capa, apenas apantallan la creciente carga nuclear unos a otros. El valor de Z_{ef} para el electrón 2*s* del Li es 1,3 y para los del Be es 1,9; por tanto, Z_{ef} aumenta al aumentar Z a lo largo de los elementos de grupos principales en un período. El número cuántico principal permanece constante a lo largo de un período y, tanto si pensamos en Z_{ef} como si pensamos simplemente en la carga nuclear Z en la Ecuación (9.5), el resultado es que:

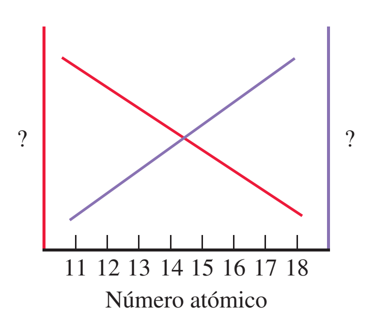
◀ Los valores de Z_{ef} pueden estimarse utilizando las reglas establecidas en el problema de seminario 73.

El radio atómico disminuye de izquierda a derecha a lo largo de un período de elementos.

3. **Variación de los radios atómicos en una serie de elementos de transición.** Con los elementos de transición la situación es un poco distinta. En la Figura 9.4, se observa que, con algunas excepciones, los radios atómicos de los elementos de transición tienden a ser aproximadamente iguales a lo largo del período. La explicación de estas excepciones queda fuera del alcance de este libro, pero la variación general no es difícil de comprender. En una serie de elementos de transición, los electrones adicionales se sitúan en una capa electrónica *interna*, contribuyendo al apantallamiento del núcleo con respecto a los electrones externos. Simultáneamente el número de electrones en la capa *externa* tiende a permanecer constante. De esta manera, el núcleo atrae a los electrones de la capa externa con una fuerza aproximadamente igual a lo largo de la serie de transición. Piense en el Fe, Co y Ni. El Fe tiene 26 protones en su núcleo y 24 electrones internos. El Co ($Z = 27$) tiene 25 electrones internos y el Ni ($Z = 28$) tiene 26. Los tres átomos tienen dos electrones externos que están sometidos a la influencia de la misma carga neta (aproximadamente +2). Es decir, Z_{ef} es aproximadamente constante para los electrones 4s de la primera serie de transición. Por ello, los radios atómicos no cambian mucho para esta serie de tres elementos. Concretamente, sus valores son 124 pm para el Fe y 125 pm para el Co y el Ni.

9.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El gráfico al margen representa la variación de Z_{ef} y del radio atómico con el número atómico. ¿Cuáles son el eje y línea del mismo color que representan la variación de Z_{ef} y cuáles son los que representan la variación del radio atómico?



EJEMPLO 9.1 Relación entre el tamaño de los átomos y su posición en la tabla periódica

Utilice solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera y establezca cuál es el átomo más grande: Sc, Ba o Se.

Planteamiento

Primero situamos cada elemento en la tabla periódica y comprobamos si están todos en el mismo período y si se encuentran a la derecha o a la izquierda de la tabla. Podemos utilizar las reglas anteriores para decidir sobre los tamaños relativos de los átomos o iones.

Resolución

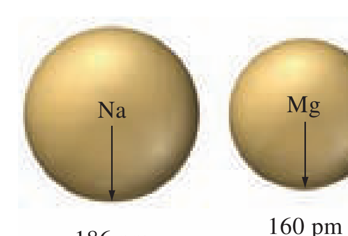
El Sc y el Se están en el cuarto período y deberíamos esperar que el Sc sea mayor que el Se porque los tamaños de los átomos disminuyen de izquierda a derecha en un período. El Ba está en el sexto período y por tanto tiene más capas electrónicas que el Sc o el Se. Además, está incluso más a la izquierda en la tabla (grupo 2) que el Sc (grupo 3). Podemos afirmar con seguridad que el átomo de Ba será el mayor de los tres.

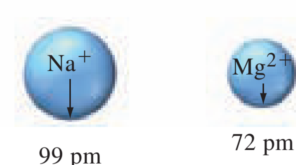
Conclusión

Utilizando el procedimiento descrito anteriormente, hemos demostrado que $r_{Ba} > r_{Se} > r_{Se}$. De hecho, los radios atómicos son Se, 117 pm; Sc, 161 pm; Ba, 217 pm.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para predecir cuál de estos tres átomos es el menor: As, I y S.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál de los siguientes átomos cree que tendrá un tamaño más parecido al átomo de Na: Br, Ca, K o Al? Justifique su respuesta y no utilice en sus razonamientos datos de las tablas de este capítulo.





▲ FIGURA 9.7
Comparación de los tamaños de átomos e iones
Se muestran los radios metálicos del Na y del Mg y los radios iónicos del Na^+ y del Mg^{2+}.

Radio iónico

Cuando un átomo metálico pierde uno o más electrones formándose un ion positivo, en el catión resultante hay un exceso de carga positiva con respecto a la carga negativa de los electrones. El núcleo atrae más a los electrones y en consecuencia se cumple que

> Los cationes son más pequeños que los átomos de los que proceden.

La Figura 9.7 compara cuatro especies: los átomos de Na y Mg y los iones Na^+ y Mg^{2+}. Como cabría esperar, el átomo de Mg es más pequeño que el átomo de Na y los cationes son más pequeños que sus correspondientes átomos. El Na^+ y el Mg^{2+} son **isoelectrónicos**, es decir, tienen el mismo número de electrones (10) en idéntica configuración, $1s^22s^2p^6$. El Mg^{2+} es más pequeño que el Na^+ porque su carga nuclear es mayor (+12 en vez de +11 para el Na).

> Los radios iónicos de los cationes isoelectrónicos son tanto menores cuanto mayor sea su carga positiva.

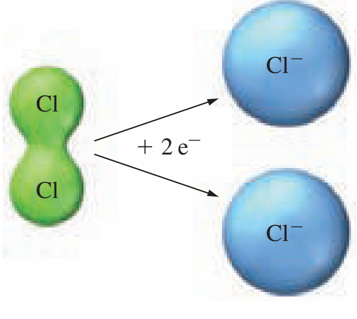
Cuando un átomo no metálico gana uno o más electrones formándose un ion negativo (anión), la carga nuclear permanece constante, pero Z_{ef} disminuye debido al electrón o electrones adicionales. La fuerza de atracción sobre los electrones es menor y las repulsiones entre ellos aumentan. Los electrones se separan y el tamaño del átomo aumenta como se indica en la Figura 9.8.

> Los aniones son mayores que los átomos de los que proceden. Los radios iónicos de los aniones isoelectrónicos son tanto mayores cuanto más negativa sea su carga.

El conocimiento de los radios atómicos e iónicos puede utilizarse para modificar algunas propiedades físicas. Un ejemplo se refiere al endurecimiento de vidrios. El vidrio normal de las ventanas tiene los iones Na^+ y Ca^{2+}. El vidrio es frágil y se resquebraja fácilmente cuando se golpea. Una manera de endurecer el vidrio consiste en sustituir los iones Na^+ de la superficie por iones K^+. Los iones K^+ son mayores y rellenan las posiciones superficiales proporcionando menos oportunidades de ruptura que los pequeños iones Na^+. El resultado es un cristal más resistente.

Otro ejemplo es el resultado sorprendente que se obtiene cuando se sustituyen aproximadamente el 1 por ciento de los iones Al^{3+} del óxido de aluminio, Al_2O_3, por iones Cr^{3+}. Esta sustitución puede llevarse a cabo porque los iones Cr^{3+} son solo ligeramente mayores (9 pm) que los iones Al^{3+}. El óxido de aluminio puro es incoloro, pero con esta pequeña cantidad del ion cromo(III), adquiere un bello color rojo y constituye la piedra preciosa llamada rubí. Los rubíes y otras piedras preciosas pueden obtenerse artificialmente y son utilizados en joyería y en dispositivos como los láseres. Aprenderemos un poco más sobre el color rojo del rubí en el Capítulo 24.

La Figura 9.9 muestra los tamaños relativos de átomos y iones comunes dispuestos de manera similar a la de la tabla periódica y resume las generalizaciones descritas en esta sección.



▲ FIGURA 9.8
Comparación de los radios covalentes y aniónicos
Dos átomos de Cl de una molécula de Cl_2 adquieren un electrón cada uno formándose iones Cl^-.

EJEMPLO 9.2 Comparación de los tamaños de cationes y aniones

Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, ordene las siguientes especies en orden de tamaños crecientes: K^+, Cl^-, S^{2-} y Ca^{2+}.

Planteamiento

La clave está en darse cuenta que las cinco especies son *isoelectrónicas*, teniendo todas ellas la configuración del Ar, $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Los cationes isoelectrónicos son tanto más pequeños cuanto mayor sea su carga.

Resolución

La carga mayor es la del ion calcio, lo que significa que el Ca^{2+} es más pequeño que el K^+. Como el K^+ tiene una carga nuclear ($Z = 19$) mayor que la del Cl^- ($Z = 17$), es más pequeño que el Cl^-. Los aniones isoelectrónicos son tanto mayores cuanto más alta sea su carga. El S^{2-} es mayor que el Cl^-. El orden de tamaños crecientes es

$$Ca^{2+} < K^+ < Cl^- < S^{2-}$$

Conclusión

Podemos resumir las generalizaciones acerca de átomos e iones isoelectrónicos en una sola afirmación: el tamaño de las especies *isoelectrónicas* es tanto menor cuanto mayor es su número atómico.

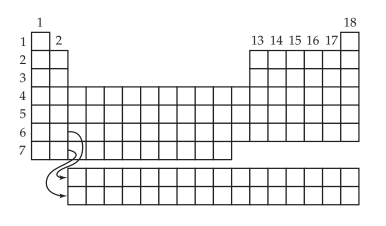
EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, ordene las siguientes especies en orden de tamaño creciente: Ti^{2+}, K^{3+}, Ca^{2+}, Br^- y Sr^{2+}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, determine cuál de las siguientes especies queda en posición *intermedia* cuando se ordenan según tamaños crecientes: los átomos de N, Cs y As y los iones Mg^{2+} y Br^-.

9.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sitúe sobre la tabla periódica al margen:

(a) el átomo más pequeño del grupo 13;
(b) el átomo más pequeño del período 3;
(c) el anión más grande de un no metal del período 3;
(d) el catión más grande del grupo 13.



Elemento	Radio atómico (pm)	Ion	Radio iónico (pm)
Li	152	Li^{+}	59
Be	111	Be^{2+}	27
B	88		
C	77		
N	75	N^{3-}	171
O	73	O^{2-}	140
F	71	F^{-}	133
Na	186	Na^{+}	99
Mg	160	Mg^{2+}	72
Al	143	Al^{3+}	53
Si	117		
P	110	P^{3-}	212
S	104	S^{2-}	184
Cl	99	Cl^{-}	181
K	227	K^{+}	138
Ca	197	Ca^{2+}	100
Sc	161	Sc^{3+}	75
Ti	145	Ti^{2+}	86
V	132	V^{2+} / V^{3+}	79 / 64
Cr	125	Cr^{2+} / Cr^{3+}	82 / 62
Mn	124	Mn^{2+}	83
Fe	124	Fe^{2+} / Fe^{3+}	77 / 65
Co	125	Co^{2+} / Co^{3+}	75 / 61
Ni	125	Ni^{2+}	70
Cu	128	Cu^{+} / Cu^{2+}	96 / 73
Zn	133	Zn^{2+}	75
Ga	122	Ga^{3+}	62
Ge	122		
As	121		
Se	117	Se^{2-}	198
Br	114	Br^{-}	196
Rb	248	Rb^{+}	149
Sr	215	Sr^{2+}	113
Ag	144	Ag^{+}	115
Cd	149	Cd^{2+}	95
In	163	In^{3+}	79
Sn	141	Sn^{2+}	93
Sb	140	Sb^{3+}	76
Te	137	Te^{2-}	221
I	133	I^{-}	220

▲ FIGURA 9.9
Comparación de radios atómicos e iónicos
Los valores que se dan, expresados en picometros (pm) son de radios metálicos para los metales, radios covalentes simples para los no metales y radios iónicos para los iones que se indican.

9.4 Energía de ionización

Al estudiar los metales se describió cómo los átomos metálicos perdían electrones y, por tanto, se modificaban sus estructuras electrónicas. Pero los átomos no pierden sus electrones espontáneamente. Los electrones están atraídos por la carga positiva del núcleo atómico y hace falta energía para vencer esta atracción. Cuanto más fácilmente pierda un átomo sus electrones, más metálico consideraremos a ese átomo. La **energía de ionización, *I*,** es la cantidad de energía que debe absorber un átomo en estado *gaseoso* para poder arrancarle un electrón. El electrón que se pierde es el que está unido más débilmente al núcleo.

Las energías de ionización se miden por medio de experimentos basados en el efecto fotoeléctrico, en los que se bombardean los átomos de un gas a baja presión con fotones de suficiente energía para arrancar un electrón del átomo. Veamos dos ejemplos:

$$Mg(g) \longrightarrow Mg^{+}(g) + e^{-} \qquad I_1 = 738 \text{ kJ/mol}$$
$$Mg^{+}(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + e^{-} \qquad I_2 = 1451 \text{ kJ/mol}$$

El símbolo I_1 representa la *primera* energía de ionización, que es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo neutro en estado gaseoso.* I_2 es la *segunda* energía de ionización, es decir, la energía necesaria para arrancar un electrón de un ion con carga 1+ en estado gaseoso. Las siguientes energías de ionización son I_3, I_4 y así sucesivamente. Invariablemente se encuentra que las sucesivas energías de ionización son mayores que los precedentes. Por ejemplo, en el caso de la segunda ionización del magnesio, el electrón una vez libre debe alejarse de un ion con carga 2+ (Mg^{2+}), invirtiéndose más energía que cuando el electrón libre se aleja de un ion con una carga 1+ (Mg^{+}). Esta es una consecuencia directa de la ley de Coulomb, que establece que las fuerzas atractivas entre partículas con cargas opuestas son directamente proporcionales a las magnitudes de las cargas.

◀ Se puede distinguir entre electrones de valencia y electrones internos, observando las energías de ionización sucesivas, es decir, arrancando los electrones uno a uno. Las energías de ionización de los electrones de valencia son mucho más pequeñas y se observa un salto importante cuando se arranca el primer electrón interno.

Las primeras energías de ionización (I_1) de la mayor parte de los elementos se muestran en la Figura 9.10. En general, cuanto más alejado está un electrón del núcleo, más fácil resulta arrancarlo de éste.

Las energías de ionización disminuyen al aumentar los radios atómicos.

▲ FIGURA 9.10
La primera energía de ionización representada en función del número atómico
Debido a las estables configuraciones electrónicas de los gases nobles, hace falta más energía para ionizar sus átomos que para ionizar los átomos de los elementos que les preceden o les siguen en la tabla periódica. Los máximos del gráfico corresponden a los números atómicos de los gases nobles. Los metales alcalinos constituyen el grupo que mejor se ioniza y los mínimos del gráfico corresponden a sus números atómicos.

* Las energías de ionización suelen expresarse utilizando la unidad electrón-voltio (eV). Un electrón-voltio es la energía que adquiere un electrón cuando está sometido a una diferencia de potencial de 1 voltio. Es una unidad de energía muy pequeña, especialmente indicada para describir los procesos en los que intervienen los átomos individuales. Cuando la ionización se refiere a un *mol* de átomos, es preferible utilizar la unidad kJ/mol (1 eV/átomo = 96,49 kJ/mol). Algunas veces se utiliza el término *potencial de ionización* en vez de energía de ionización. También pueden reemplazarse las magnitudes I_1, I_2 … por las variaciones de entalpía, ΔH_1, ΔH_2, y así sucesivamente.

► Esta generalización funciona bien para los elementos de los grupos principales, pero no tan bien para los elementos de transición, donde hay varias excepciones.

Esta observación de que las energías de ionización disminuyen al aumentar los radios atómicos, refleja el efecto de n y Z_{ef} sobre la energía de ionización (I). La Ecuación (9.4) sugiere que la energía de ionización viene dada por

$$I = R_H \times \frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad \textbf{(9.6)}$$

de modo que, a lo largo de un período, mientras aumenta Z_{ef} y el número cuántico principal de la capa de valencia n permanece constante, la energía de ionización debe aumentar. Bajando en un grupo, cuando aumenta n y Z_{ef} solo aumenta ligeramente, la energía de ionización debe disminuir. Por tanto, los átomos pierden electrones más fácilmente (presentando un mayor carácter metálico) cuando se desciende de la parte superior a la inferior de un grupo en la tabla periódica. En la Tabla 9.3 puede verse la disminución de la energía de ionización y el aumento paralelo del radio atómico para los elementos del grupo 1.

TABLA 9.3 Radios atómicos y primeras energías de ionización de los metales alcalinos (grupo 1)

	Radio atómico, pm	Energía de ionización (I_1), kJ/mol
Li	152	520,2
Na	186	495,8
K	227	418,8
Rb	248	403,0
Cs	265	375,7

La Tabla 9.4 muestra las energías de ionización de los elementos del tercer período. Con pocas excepciones, la variación a lo largo de un período (siga la fila coloreada) es de disminución de los radios atómicos, aumento de las energías de ionización y disminución del carácter metálico o aumento del carácter no metálico de los elementos. La Tabla 9.4 muestra las energías de ionización sucesivas (I_1, I_2 y así sucesivamente). Observe especialmente las grandes variaciones que tienen lugar a lo largo de la diagonal en zigzag. Piense en el magnesio como ejemplo. Arrancarle un tercer electrón, como indica el valor de I_3, requiere romper la subcapa de gas noble especialmente estable de la configuración electrónica $2s^2p^6$. I_3 es *mucho* mayor que I_2, tan grande que no se puede obtener Mg^{3+} en los procesos químicos ordinarios. Por los mismos motivos, no esperamos encontrar iones Na^{2+} o Al^{4+} en los procesos químicos.

Pensemos ahora en las excepciones obvias de la variación regular de los valores de I_1 para los elementos del tercer período y preguntémonos: ¿porqué I_1 es menor para el Al que para el Mg y por qué I_1 es menor para el S que para el P?

TABLA 9.4 Energías de ionización de los elementos del tercer período (en kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	495,8	737,7	577,6	786,5	1 012	999,6	1 251,1	1 520,5
I_2	4 562	1 451	1 817	1 577	1 903	2 251	2 297	2 666
I_3		7 733	2 745	3 232	2 912	3 361	3 822	3 931
I_4			11 580	4 356	4 957	4 564	5 158	5 771
I_5				16 090	6 274	7 013	6 542	7 238
I_6					21 270	8 496	9 362	8 781
I_7						27 110	11 020	12 000

9.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Pueden utilizarse las energías de ionización para estimar la carga nuclear efectiva?

Una de las primeras estimaciones de las cargas nucleares efectivas se obtuvo analizando las energías de ionización en base a la Ecuación (9.6). Por ejemplo, la energía de ionización del Li en su estado fundamental es 519 kJ/mol y, según la Ecuación (9.6):

$$I_1 = 1312{,}1\frac{Z_{ef}^2}{n^2}\,\text{kJ mol}^{-1}$$

de modo que

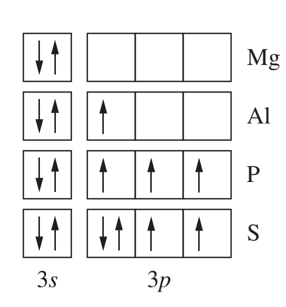
$$519 \text{ kJ mol}^{-1} = 1312{,}1\frac{Z_{ef}^2}{2^2} \text{ kJ mol}^{-1}$$

y se obtiene

$$Z_{ef} = 1{,}26$$

El valor de Z_{ef} obtenido a partir de la energía de ionización del primer estado excitado del Li ($1s^22p$), 339 kJ/mol es 1,02. El valor de Z_{ef} es mucho más próximo a la unidad porque la capa interna $1s^2$ apantalla casi por completo al electrón $2p$, mientras que la penetración del electrón $2s$ conduce a una Z_{ef} mayor, $Z_{ef} = 1{,}26$ en el estado fundamental.

Considere el diagrama de orbitales para el Mg, Al, P y S, que se muestra en el margen. Era de esperar que I_1 del Al fuese mayor que la del Mg. Esto no ocurre por el tipo de electrones perdidos. El Mg pierde un electrón $3s$ y el Al un electrón $3p$. Hace falta *más* energía para arrancar un electrón del orbital de baja energía $3s$ del Mg ([Ne]$3s^2$) que del orbital $3p$ semilleno del Al ([Ne]$3s^23p^1$). I_1 es un poco más pequeño para el S que para el P por otro motivo. Aunque los orbitales de la subcapa $3p$ son degenerados, se puede considerar que la repulsión entre los electrones del orbital completo $3p$ de un átomo de S ([Ne]$3s^23p^4$), hace más fácil arrancar uno de esos electrones que un electrón de un orbital semilleno $3p$ de un átomo de P ([Ne]$3s^23p^3$).



▲ Diagrama de orbitales con la configuración de los electrones de valencia del magnesio, aluminio, fósforo y azufre.

EJEMPLO 9.3 Relaciones entre las energías de ionización

Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para ordenar los siguientes átomos en orden creciente de sus primeras energías de ionización, I_1: As, Sn, Br, Sr.

Planteamiento

Las energías de ionización disminuyen al aumentar el radio atómico. Si se ordenan estos cuatro átomos en orden decreciente de sus radios atómicos, probablemente quedarán ordenados en orden creciente de sus energías de ionización. Los átomos mayores están a la izquierda y hacia abajo de la tabla periódica. Los átomos más pequeños están a la derecha y hacia arriba de la tabla periódica.

Resolución

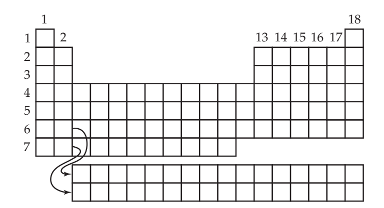
De los cuatro átomos, el que mejor se ajusta a esta categoría de átomos grandes es el Sr. Ninguno de estos cuatro elementos está especialmente próximo a la parte superior de la tabla, pero el Br es el que está más a la derecha. Esto fija los dos extremos: Sr con la energía de ionización más baja y Br con la más alta. Un átomo de estaño debería ser mayor que un átomo de arsénico y, por tanto, el Sn debería tener una energía de ionización más baja que el As. El orden *creciente* de primeras energías de ionización es: Sr < Sn < As < Br.

Conclusión

La generalización que dice que las energías de ionización disminuyen al aumentar el radio atómico, no tiene en cuenta las excepciones que ocurren entre los átomos de los grupos 2 y 13, así como entre los grupos 15 y 16.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para ordenar los siguientes átomos en orden creciente de sus primeras energías de ionización, I_1: Cl, K, Mg, S.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para determinar cuál de los siguientes elementos tiene mayor probabilidad de ocupar la posición *intermedia* al ser ordenados según sus primeras energías de ionización, I_1: Rb, As, Sb, Sr.



9.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Localice en la tabla periódica en blanco que se reproduce al margen:

(a) El elemento del grupo 14 que tiene la primera energía de ionización más alta.

(b) El elemento del período 4 que tiene la primera energía de ionización más alta.

(c) El elemento del bloque *p* en el período 4 que tiene la primera energía de ionización menor que el elemento anterior y el elemento posterior a él.

9.5 Afinidad electrónica

La energía de ionización se refiere a la pérdida de electrones. Consideremos ahora la variación de energía asociada a la adición de un electrón. La ecuación termoquímica para la adición de un electrón a un átomo de flúor es:

$$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g) \qquad \Delta_{ae}H = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Observe que este proceso es *exotérmico,* es decir, se libera energía cuando el átomo de F gana un electrón. La **afinidad electrónica, *AE*,** se define como la variación de entalpía, $\Delta_{ae}H$, que tiene lugar cuando un átomo en fase gas, gana un electrón. Según esta definición, la afinidad electrónica del flúor es una magnitud negativa.

Hemos definido la afinidad electrónica para reflejar la tendencia de los átomos neutros a ganar electrones. Otra posible definición sería considerar el cambio de energía del proceso: $X^-(g) \longrightarrow X(g) + e^-$; es decir, reflejando la tendencia del anión a perder un electrón. Esta otra definición conduce a valores de *AE* del signo opuesto a los que se dan en este texto. Debemos estar preparados para ver en la bibliografía química, afinidades electrónicas definidas de ambas formas.

En la Figura 9.11 se dan algunas afinidades electrónicas. Es más difícil establecer generalizaciones sobre las afinidades electrónicas que sobre las energías de ionización. Puede verse que los átomos más pequeños de la parte derecha de la tabla periódica (por ejemplo los del grupo 17) tienden a tener afinidades electrónicas negativas y grandes*. Las afinidades electrónicas tienden a hacerse menos negativas según se avan-

1	2	13	14	15	16	17	18
H −72,8							He >0
Li −59,6	Be >0	B −26,7	C −121,8	N +7	O −141,0	F −328,0	Ne >0
Na −52,9	Mg >0	Al −42,5	Si −133,6	P −72	S −200,4	Cl −349,0	Ar >0
K −48,4	Ca −2,37	Ga −28,9	Ge −119,0	As −78	Se −195,0	Br −324,6	Kr >0
Rb −46,9	Sr −5,03	In −28,9	Sn −107,3	Sb −103,2	Te −190,2	I −295,2	Xe >0
Cs −45,5	Ba −13,95	Tl −19,2	Pb −35,1	Bi −91,2	Po −186	At −270	Rn >0

▶ FIGURA 9.11
Afinidades electrónicas de los elementos de los grupos principales
Valores para el proceso $X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$ en kilojulios por mol.

* Es confuso hablar de *afinidades electrónicas* grandes y pequeñas. Una gran tendencia a ganar un electrón, lo que implica una «afinidad» alta por el electrón, como en el F o en el Cl, se refleja con un valor muy *bajo* de *AE*, un valor muy *negativo*.

za hacia la parte inferior de un grupo, con la excepción notable de los miembros del segundo período, grupos 15, 16 y 17 (es decir: N, O y F) que no siguen esta pauta. Es probable que en estos átomos pequeños el electrón adicional encuentre fuertes repulsiones por parte de los otros electrones del átomo y por consiguiente no esté tan fuertemente unido como cabría esperar.

Algunos átomos no muestran tendencia a ganar un electrón. Este es el caso de los gases nobles, en los que el electrón adicional tendría que incorporarse en el orbital *s* vacío de la siguiente capa electrónica; los elementos de los grupos 2 y 12, en los que el electrón tendría que incorporarse en la subcapa *p* de la capa de valencia y otros pocos elementos como el Mn, en el que el electrón tendría que entrar bien en la subcapa *p* de la capa de valencia o en una subcapa 3*d* semillena.

Si consideramos la adquisición de un segundo electrón por parte de un átomo no metálico, encontramos afinidades electrónicas positivas. En este caso el electrón adicional se acerca a un ion negativo, en vez de a un átomo neutro. Se experimenta una fuerte repulsión y la energía del sistema aumenta. Así, para un elemento como el oxígeno la primera afinidad electrónica es negativa y la segunda es positiva.

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad EA_1 = -141{,}0 \text{ kJ/mol}$$
$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad EA_2 = +744 \text{ kJ mol}$$

El alto valor positivo de AE_2 hace que la formación de O^{2-} *gaseoso* parezca poco probable. Sin embargo, el ion O^{2-} puede existir en compuestos iónicos tales como el MgO(s), cuya formación va acompañada de otros procesos favorables desde el punto de vista energético.

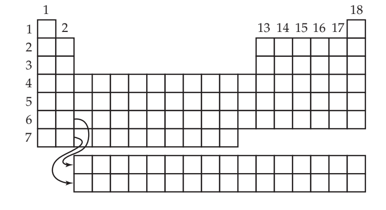
9.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Localice en la tabla periódica en blanco que se reproduce al margen, el grupo que tenga:

(a) en cada período, las afinidades electrónicas más negativas;

(b) en cada período, las afinidades electrónicas menos negativas;

(c) en cada período, todas las afinidades electrónicas positivas.



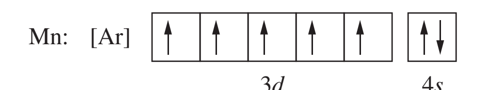
9.6 Propiedades magnéticas

El comportamiento de los átomos y moléculas bajo la acción de un campo magnético es otra propiedad importante relacionada con las configuraciones electrónicas. Un electrón, debido a su espín, es una carga eléctrica en movimiento que induce un campo magnético (recuerde la discusión de la Sección 8.9). En un átomo o ion **diamagnético** todos los electrones están apareados y los efectos magnéticos individuales se cancelan. Una especie diamagnética es débilmente repelida por un campo magnético. Un átomo o ion **paramagnético** tiene electrones desapareados y los efectos magnéticos individuales no se cancelan. Los electrones desapareados inducen un campo magnético que hace que el átomo o ion sea atraído por un campo magnético externo. Cuantos más electrones desapareados haya, más fuerte es esta atracción.

RECUERDE

que Stern y Gerlach detectaron la presencia del espín electrónico utlizando un campo magnético, gracias al efecto de los momentos magnéticos correspondientes a los dos números cuánticos de espín (de igual magnitud y signo opuesto).

El manganeso tiene un paramagnetismo correspondiente a cinco electrones desapareados, que es consistente con su configuración electrónica



Cuando un átomo de manganeso pierde dos electrones se convierte en el ion Mn^{2+} que es paramagnético, correspondiendo la intensidad de su paramagnetismo a cinco electrones desapareados.

Mn^{2+}: [Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (3d) □ (4s)

Cuando se pierde un tercer electrón obteniéndose Mn^{3+}, se encuentra que el ion tiene un paramagnetismo correspondiente a cuatro electrones desapareados. El tercer electrón perdido es uno de los electrones 3*d* desapareados.

Mn^{3+}: [Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ □ (3d) □ (4s)

EJEMPLO 9.4 Determinación de las propiedades magnéticas de un átomo o ión

¿Cuáles de las siguientes especies espera que sean diamagnéticas y cuáles paramagnéticas?

(a) átomo de Na **(b)** átomo de Mg **(c)** ion Cl^- **(d)** átomo de Ag

Planteamiento

Para determinar si un átomo o ion es paramagnético, necesitamos escribir la configuración electrónica.

Resolución

(a) Paramagnético. El átomo de Na tiene un solo electrón 3*s* además de la estructura interna del Ne. Este electrón está desapareado.

(b) Diamagnético. El átomo de Mg tiene *dos* electrones 3*s* además de la estructura interna del Ne. Estos electrones deben estar apareados, como también lo están todos los demás electrones.

(c) Diamagnético. El Cl^- es isoelectrónico con el Ar y este tiene todos los electrones apareados ($1s^22s^22p^63s^23p^6$)

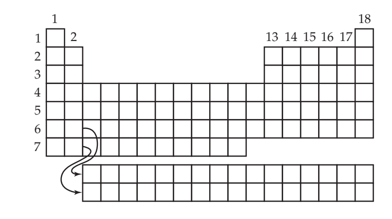
(d) Paramagnético. No necesitamos escribir la configuración electrónica exacta de la Ag. Como el átomo tiene 47 electrones, un número impar, al menos uno de ellos debe estar desapareado (recuerde el experimento de Stern-Gerlach que vimos en la Sección 8.9).

Conclusión

El método rápido para determinar las propiedades magnéticas de un átomo o ion es usar su número atómico y sumar o restar teniendo en cuenta las cargas, para aniones o cationes. Si el número resultante es un número impar, la especie correspondiente es paramagnética. Si el número resultante es par, puede o no ser diamagnético, según sea su configuración electrónica; considere como ejemplo el Ti.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Identifique cuáles de las siguientes especies son diamagnéticas y cuáles son paramagnéticas: Zn, Cl, K^+, O^{2-} y Al.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué ion tiene un número mayor de electrones desapareados, el Cr^{2+} o el Cr^{3+}? Justifique su respuesta.



9.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Localice en la tabla periódica en blanco que se reproduce al margen:

(a) el elemento de transición del 4.° período que tiene un catión diamagnético en un estado de oxidación +3;

(b) el elemento del 5.° período que tiene un anión diamagnético en un estado de oxidación +2;

(c) el elemento de transición del 4.° período que tiene un catión paramagnético con carga +2 y una subcapa *d* semillena.

9.7 Propiedades periódicas de los elementos

Como se indicó al comienzo del capítulo, la ley periódica y la tabla periódica pueden utilizarse para hacer predicciones de las propiedades atómicas, físicas y químicas de los elementos y los compuestos.

Propiedades atómicas

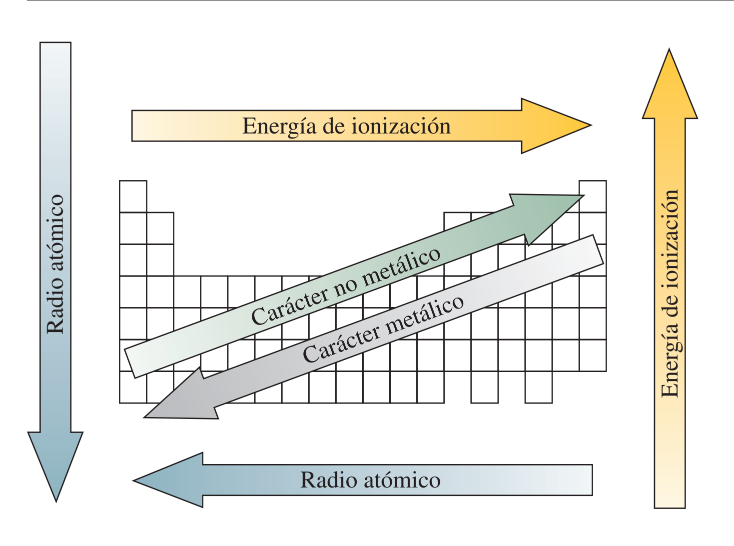
En este capítulo ya se ha estudiado cómo varían algunas propiedades atómicas (radio atómico y energía de ionización) en los grupos y períodos de elementos. En la Figura 9.12 se resumen estas variaciones con relación a la tabla periódica. Generalmente es fácil hacer comparaciones dentro de un grupo: el radio atómico del Sr es mayor que el del Mg; ambos elementos están en el grupo 2. Habitualmente tampoco es difícil hacer comparaciones dentro de un período: la primera energía de ionización del P es mayor que la del Mg; ambos elementos están en el tercer período. Cuando los elementos que comparamos no están en el mismo grupo o período, podemos encontrar alguna dificultad. No es difícil darse cuenta que el radio atómico del Sr es mayor que el del P. El Sr está mucho más abajo en su grupo de la tabla periódica y mucho más a la izquierda en su período que el P. Ambas direcciones corresponden a un aumento del radio atómico. Por otra parte, no podemos predecir fácilmente si el Mg tiene el radio atómico mayor que el I o viceversa. La posición del Mg en la izquierda de su período sugiere que el Mg debería tener el radio mayor, pero la posición del I en la parte inferior de su grupo sugiere que el radio mayor podría ser el suyo. A pesar de estas limitaciones, encontrará que la Figura 9.12 es de gran ayuda en la mayoría de los casos.

Variación de las propiedades físicas dentro de un grupo La Tabla 9.5 muestra algunas propiedades de tres halógenos (grupo 17). La tabla tiene dos espacios en blanco para el bromo. En el Ejemplo 9.5 rellenamos estos espacios en blanco basándonos en un criterio que suele ser acertado y resulta útil:

> El valor de una propiedad suele cambiar de modo uniforme de arriba a abajo en un grupo de elementos de la tabla periódica.

TABLA 9.5 Algunas propiedades de tres elementos halógenos (grupo 17)

	Número atómico	Masa atómica, u	Forma molecular	Punto de fusión, K	Punto de ebullición, K
Cl	17	35,45	Cl_2	172	239
Br	35	79,90	Br_2	?	?
I	53	126,90	I_2	387	458



◀ FIGURA 9.12
Resumen de la relación entre las propiedades atómicas y la tabla periódica
Los radios atómicos son radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales. Las energías de ionización se refieren a la primera energía de ionización. El carácter metálico depende generalmente de la facilidad para perder electrones y el carácter no metálico de la de ganarlos.

EJEMPLO 9.5 Estimación de las propiedades físicas a partir de la tabla periódica

Utilice los datos de la Tabla 9.5 para hacer una estimación del punto de ebullición del bromo.

Planteamiento

Recuerde que los puntos de ebullición aumentan cuando se desciende en un grupo. Como estimación inicial se puede adoptar la media entre dos elementos.

Resolución

El número atómico del bromo (35) tiene un valor intermedio entre los del cloro (17) y el yodo (53). Su masa atómica (79,90 u) tiene también un valor intermedio entre las del cloro y el yodo. (El valor medio de las masas atómicas del Cl y del I es 81,18 u). Cabe esperar que el punto de ebullición del bromo líquido tenga también un valor intermedio entre los del cloro y el yodo.

$$\text{pe } Br_2 \approx \frac{239\text{ K} + 458\text{ K}}{2} = 349\text{ K}$$

Conclusión

El punto de ebullición observado experimentalmente es 332 K, que está bastante próximo al resultado estimado. Una mejor estimación podría obtenerse, representando gráficamente los puntos de ebullición conocidos, en función de la masa atómica, y ajustando una recta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Haga una estimación del punto de fusión del bromo.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Haga una estimación del punto de ebullición del astato, At.

▲ FIGURA 9.13
Tres elementos halógenos
El cloro es un gas de color amarillo verdoso. El bromo es un líquido de color rojo oscuro. El yodo es un sólido de color negro grisáceo.

TABLA 9.6 Puntos de fusión de dos series de compuestos

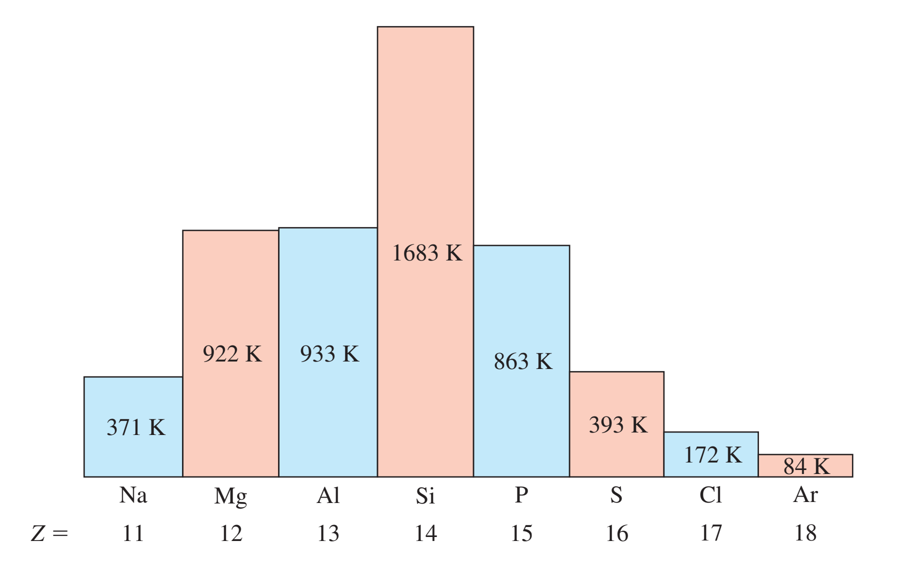
	Masa molecular, u	Punto de fusión,°C
CF_4	88,0	−183,7
CCl_4	153,8	−22,9
CBr_4	331,6	90,1
CI_4	519,6	171
HF	20,0	−83,6
HCl	36,5	−114,2
HBr	80,9	−86,8
HI	127,9	−50,8

Hagamos primero algunas predicciones sobre el flúor, que es el halógeno que no aparece en la Tabla 9.5. Su vecino más próximo en el grupo 17 es el cloro, que tiene un punto de ebullición (pe) de 239 K (−34 °C) ; el cloro es un *gas* a temperatura ambiente (aproximadamente 298 K). Los otros halógenos son *líquido* el bromo y *sólido* el yodo (*véase* la Figura 9.13). Cabe esperar que el flúor tenga un punto de ebullición (pe) y un punto de fusión (pf) más bajos que los del cloro y también que sea un *gas* a temperatura ambiente. (Los valores observados para el F_2 son: pf = 53 K; pe = 85 K)

La generalización de la variación uniforme de una propiedad dentro de un grupo de la tabla periódica puede utilizarse tanto para compuestos como para elementos. La Tabla 9.6 muestra los puntos de fusión de dos series de compuestos: compuestos binarios de carbono y halógeno y *haluros de hidrógeno*, HX (donde X = F, Cl, Br, o I). Vemos que los puntos de fusión aumentan bastante uniformemente al aumentar la masa molecular de los compuestos carbono-halógeno. Esta relación entre el punto de fusión (y el de ebullición) y la masa molecular puede explicarse en función de las fuerzas intermoleculares, como se verá en el Capítulo 12. Teniendo en cuenta los puntos de fusión de HCl, HBr y HI cabe esperar que el punto de fusión del HF sea aproximadamente −145 °C, pero el valor observado es −83,6 °C. Debe haber otro factor determinante para el HF además de la masa molecular. En el Capítulo 12 veremos que en HF hay una fuerza intermolecular atractiva especial que no existe o tiene poca importancia para los otros compuestos de la Tabla 9.6.

Variación de las propiedades físicas a lo largo de un período Hay unas pocas propiedades que varían regularmente a lo largo de un período. La capacidad para conducir el calor y la electricidad son dos de ellas. Así, a lo largo del tercer período, los metales Na, Mg y Al son buenos conductores del calor y la electricidad, el metaloide Si no es muy buen conductor y los no metales P, S, Cl y Ar no conducen ni el calor ni la electricidad.

En algunos casos la variación de una propiedad a lo largo de un período invierte su sentido (algo similar al cambio de signo de la variación de los puntos de fusión de los haluros de hidrógeno que acabamos de ver). Piense por ejemplo en los puntos de



◀ FIGURA 9.14
Puntos de fusión de los elementos del tercer período
En ocasiones, la tendencia de una propiedad se invierte a lo largo de un período, como se muestra en este diagrama de barras.

fusión de los elementos del tercer período que se muestran en un diagrama de barras en la Figura 9.14. La fusión requiere la destrucción de la disposición ordenada de átomos y moléculas existente en el sólido cristalino. La cantidad de energía térmica necesaria para la fusión y, por consiguiente, la temperatura del punto de fusión depende de la intensidad de las fuerzas atractivas existentes entre los átomos o moléculas del sólido. Para los metales Na, Mg y Al estas fuerzas son *enlaces metálicos*, para los que puede decirse a grandes rasgos que se hacen más fuertes cuando aumenta el número de electrones disponibles para participar en el enlace. Por consiguiente, el sodio tiene el punto de fusión más bajo (371 K) de entre los metales del tercer período. En el silicio las fuerzas que se ejercen entre los átomos son fuertes *enlaces covalentes* que se extienden por todo el sólido cristalino. El silicio tiene el punto de fusión más alto (1683 K) de entre los elementos del tercer período. El fósforo, azufre y cloro existen como moléculas discretas (P_4, S_8 y Cl_2). Los enlaces entre los átomos que forman las moléculas son fuertes, pero las *fuerzas intermoleculares*, las fuerzas atractivas existentes entre las moléculas, se hacen cada vez más débiles a lo largo del período y los puntos de fusión disminuyen. Los átomos de argón no forman moléculas, las fuerzas existentes entre los átomos de Ar del argón sólido son especialmente débiles. El punto de fusión del argón es el más bajo de todo el período (84 K). La dureza es otra propiedad que también depende de las fuerzas que se ejercen entre los átomos y moléculas de un sólido. Así que la dureza de los elementos sólidos del tercer período varía de modo muy parecido a los puntos de fusión. En una escala de 10 puntos en la que se clasifican los sólidos según su capacidad de rayar o arañarse entre sí, el sodio tiene una dureza de 0,5, el magnesio 2, el aluminio 3, el silicio 7 y el fósforo y azufre 1-2. El silicio es el que presenta mayor dureza.

◀ Cuando se estudian estas variaciones, suele resultar útil hacer un diagrama mostrando la variación de la propiedad.

◀ Los enlaces metálicos se describen en la Sección 11.7; los enlaces covalentes de sustancias como el silicio en la Sección 12-7 y las fuerzas intermoleculares se estudian a lo largo del Capítulo 12.

Propiedades reductoras de los metales de los grupos 1 y 2 En el Capítulo 5 vimos que un agente reductor es el que hace posible una semirreacción de reducción. El propio agente reductor, al perder electrones se oxida. En la siguiente reacción M, un metal del grupo 1 o 2, es el agente reductor y el H_2O es la sustancia que se reduce.

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,M^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (M = \text{metal del Grupo 1})$$
$$M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (M = \text{Ca, Sr, Ba, o Ra})$$

A primera vista podríamos pensar que cuanto más baja sea la energía necesaria para arrancar los electrones del metal, es decir, cuanto más baja sea la energía de ionización, mejor agente reductor será el metal y más fuerte será su reacción con el agua. Por ejemplo, el potasio tiene una energía de ionización más baja ($I_1 = 419$ kJ/mol) que el siguiente miembro del cuarto período, el calcio ($I_1 = 590$; $I_2 = 1145$ kJ/mol). Sería de esperar que el potasio reaccionase con el agua más fuertemente que el calcio. Esto es justamente lo

(a)

(b)

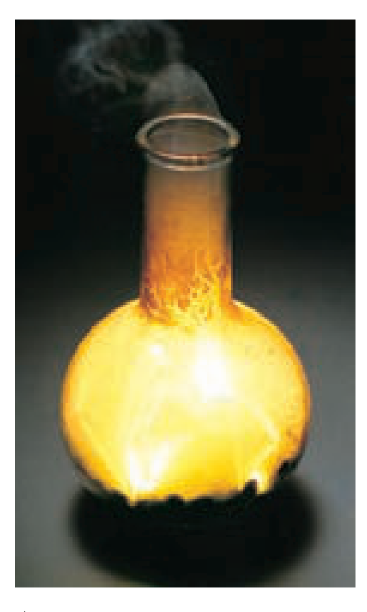
▶ FIGURA 9.15
Comparación de las reacciones del potasio y del calcio con el agua
(a) El potasio, un metal del grupo 1, reacciona tan rápidamente que se inflama el hidrógeno que se desprende. Observe que el metal es menos denso que el agua. **(b)** El calcio, un metal del grupo 2, reacciona más lentamente que el potasio. El calcio además es más denso que el agua. El color rosa del indicador ácido-base fenolftaleína pone de manifiesto la formación de iones OH^-.

que pasa (*véase* la Figura 9.15). El Mg y el Be no reaccionan con el agua fría, como lo hacen los otros metales alcalinotérreos. Esto puede explicarse con las energías de ionización que son más altas para estos dos metales (Mg: $I_1 = 738$; $I_2 = 1451$ kJ/mol; Be: $I_1 = 900$; $I_2 = 1757$ kJ/mol).

Sin embargo, atribuir las reactividades de los metales de los grupos 1 y 2 solo a sus energías de ionización es una simplificación demasiado drástica. Puede tenerse en cuenta solo este factor mientras sean muy grandes las diferencias en las energías de ionización, pero cuando estas diferencias sean pequeñas deben tenerse en cuenta otros factores para poder hacer comparaciones, como se verá más adelante.

Propiedades oxidantes de los elementos halógenos (grupo 17) Un agente oxidante gana los electrones que se pierden en una semirreacción de oxidación. El agente oxidante se reduce al ganar los electrones. La afinidad electrónica es la propiedad atómica introducida en este capítulo que está relacionada con la ganancia de electrones. Cabe esperar que un átomo con una tendencia fuerte a ganar electrones (un valor *negativo* grande de la afinidad electrónica) tome los electrones de átomos con energías de ionización bajas, es decir, de metales. Esto hace comprensible que los metales activos formen compuestos iónicos con los no metales activos. Si M es un metal del grupo 1 y X es un no metal del grupo 17 (halógeno), este intercambio de un electrón hace que se formen iones M^+ y X^-. En algunos casos la reacción es especialmente violenta (*véase* la Figura 9.16).

$$2\,M + X_2 \longrightarrow 2\,MX \qquad [\text{e.g.}, 2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s)]$$



▲ FIGURA 9.16
Reacción entre el metal sodio y el gas cloro
El contenido del matraz resplandece en esta reacción exotérmica entre el metal Na(s) y el no metal Cl_2(g). El producto es el sólido iónico NaCl(s).

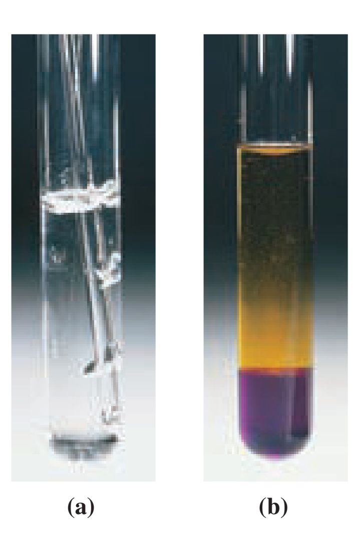
Otro tipo de reacción de oxidación-reducción interesante en la que intervienen los halógenos son las reacciones de *desplazamiento*. Dos halógenos, uno en forma molecular y otro en forma iónica intercambian sus posiciones, como en la siguiente reacción (*véase* la Figura 9.17).

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Piense en esta reacción como en una competición entre los átomos de Cl y los átomos de I por ganar el electrón extra que tienen los átomos de I inicialmente (como I^-). Los átomos de Cl son los ganadores porque tienen una afinidad electrónica más negativa. (Sin embargo, esta es una explicación simplificada porque las afinidades electrónicas solo son aplicables al comportamiento de los átomos gaseosos aislados y no al de los átomos en las moléculas o los iones en disolución). Utilizando estos razonamientos, ¿se da cuenta de por qué no hay reacción en este otro caso?

$$Br_2(l) + Cl^-(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

Predicciones como las que se acaban de hacer son adecuadas para los halógenos Cl_2, Br_2 y I_2, pero no para el F_2. Teniendo en cuenta solo las afinidades electrónicas no podemos explicar la evidencia experimental de que el F_2 es el agente oxidante más fuerte conocido entre todas las sustancias químicas.



▲ FIGURA 9.17
Desplazamiento de I^-(aq) por Cl_2(g)
(a) El Cl_2(g) burbujea a través de una disolución diluida e incolora que contiene ion yoduro, I^-(aq). (b) El I_2 obtenido en la disolución acuosa se extrae con CCl_4(l), disolvente en el que es mucho más soluble (capa púrpura).

Carácter ácido-base de los óxidos de los elementos Algunos óxidos metálicos como el Li_2O reaccionan con el agua obteniéndose el hidróxido del metal.

$$\underset{\text{Óxido básico}}{Li_2O(s)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Hidróxido de litio}}{2\,Li^+(aq) + 2\,OH^-(aq)}$$

Estos óxidos metálicos se llaman óxidos *básicos* o *anhídridos básicos*. **Anhídrido** significa «sin agua». Una «base sin agua» se transforma en base cuando se añade agua. Por tanto, al reaccionar con agua el anhídrido básico Li_2O se transforma en la base LiOH y el BaO se transforma en $Ba(OH)_2$. Moviéndose de arriba abajo en el grupo, los elementos son más metálicos y sus óxidos son más básicos.

Algunos óxidos no metálicos reaccionan con agua dando disoluciones ácidas. Estos óxidos no metálicos se llaman *óxidos ácidos* o *anhídridos ácidos*. El SO_2(g) reacciona con agua produciéndose H_2SO_3, un ácido débil.

$$\underset{\text{Óxido ácido}}{SO_2(g)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Ácido sulfuroso}}{H_2SO_3(aq)}$$

Veamos ahora las propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos del tercer período. Es de esperar que los óxidos metálicos de la parte izquierda del período sean básicos y los óxidos no metálicos de la derecha sean ácidos, pero ¿cuándo y cómo cambia el carácter del óxido? El Na_2O y el MgO dan disoluciones acuosas básicas. El Cl_2O, el SO_2 y el P_4O_{10} dan disoluciones ácidas. El SiO_2 (cuarzo) no se disuelve en agua. Sin embargo, se disuelve un poco en disoluciones muy básicas obteniéndose silicatos (compuestos similares a los carbonatos que forma el CO_2 en disolución básica). Por esta razón consideramos al SiO_2 un óxido ácido.

1	2	13	14	15	16	17
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

▲ FIGURA 9.18
Óxidos ácidos, básicos y anfóteros de los elementos de los bloques *s* y *p*
Los óxidos ácidos se muestran en rosa, los óxidos básicos en azul y los óxidos anfóteros en color pardo.

El aluminio, buen conductor del calor y la electricidad, es claramente un metal desde el punto de vista de sus propiedades físicas. Sin embargo, el Al_2O_3 puede actuar como un óxido ácido o básico. Los óxidos que tienen esta propiedad se llaman **anfóteros**, término derivado de la palabra griega *amphos* que significa «ambos»). El Al_2O_3 es insoluble en agua, pero muestra su carácter anfótero porque reacciona con las disoluciones tanto ácidas como básicas.

$$\underset{\text{Óxido básico}}{Al_2O_3(s)} + \underset{\text{Ácido}}{6\,HCl(aq)} \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

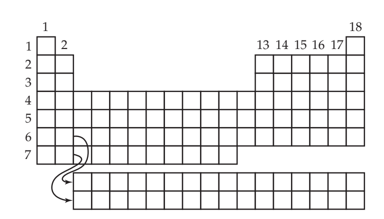
$$\underset{\text{Óxido ácido}}{Al_2O_3(s)} + \underset{\text{Base}}{2\,NaOH(aq)} + 3\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{Aluminato de sodio}}{2\,Na[Al(OH)_4](aq)}$$

Esta naturaleza anfótera del Al_2O_3 representa el tránsito de los óxidos básicos a los ácidos en el tercer período de los elementos. La Figura 9.18 resume las propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos de los grupos principales.

9.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Localice en la tabla periódica en blanco que se reproduce al margen:

(a) el elemento del grupo 13 que debe formar el óxido más básico;
(b) el elemento del grupo 15 que debe formar el óxido más ácido;
(c) el elemento del 5.º período que debe formar el óxido más básico;
(d) el elemento del 5.º período que debe formar el óxido más ácido;
(e) el elemento del 3.º período que presenta carácter anfótero.



www.masteringchemistry.com

Por su posición en la tabla periódica, el mercurio debería ser un sólido con punto de fusión por encima de los 300 °C. Sin embargo, es un líquido a la temperatura ambiente. En el Atención a… del Capítulo 9 en la página web del Mastering Chemistry se explica por qué es un líquido, al contrario de los otros elementos metálicos.

Resumen

9.1 Clasificación de los elementos. La ley periódica y la tabla periódica El fundamento experimental de la tabla periódica de los elementos es la **ley periódica**: algunas propiedades se repiten periódicamente cuando los elementos se disponen en orden creciente de número atómico. El fundamento teórico es que las propiedades de un elemento están relacionadas con la configuración electrónica de sus átomos y los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica tienen configuraciones similares.

9.2 Metales, no metales y sus iones Los elementos se pueden clasificar en *metales*, *no metales* y *metaloides*. Los **metaloides** comparten características de los metales y de los no metales. Los no metales se subdividen, a su vez, en gases nobles, y el resto de no metales de los grupos principales, mientras que los metales incluyen metales de los grupos principales y elementos de transición.

9.3 El tamaño de los átomos y los iones Los radios atómicos pueden ser **covalentes**, **metálicos** y **de Van der Waals** (Figura 9.3). En general, los radios atómicos decrecen a lo largo de los períodos y aumentan al descender en el grupo de la tabla periódica (Figuras 9.4 y 9.9), reflejando la variación de la **carga nuclear efectiva**, Z_{ef} (Ecuación 9.3) a lo largo de períodos y grupos. Los **radios iónicos** de los iones positivos son menores que los del átomo neutro original, mientras que los iones negativos son mas grandes que el átomo original (Figuras 9.7 y 9.8). Los radios iónicos siguen las mismas tendencias periódicas que los radios atómicos. Los átomos o iones que tienen la misma configuración electrónica se llaman **isoelectrónicos**. Cuando se comparan los radios de especies isoelectrónicas, la especie de mayor carga negativa es la que tiene mayor radio atómico o iónico.

9.4 Energía de ionización El estudio de la **energía de ionización** (***I***) muestra que su variación periódica está gobernada por la la variación de Z_{ef} es decir, la energía de ionización disminuye hacia abajo en los grupos y aumenta a lo largo del período (Figura 9.10 y Tablas 9.3 y 9.4).

9.5 Afinidad electrónica La afinidad electrónica (AE) es la variación de energía cuando un átomo en estado gaseoso gana un electrón, pero no sigue una variación periódica consistente (Figura 9.11).

9.6 Propiedades magnéticas Las propiedades magnéticas de un átomo o ion se basan en la existencia de electrones desapareados. Los átomos o iones **paramagnéticos** tienen uno o más electrones desapareados. En los átomos o iones **diamagnéticos** todos los electrones están apareados.

9.7 Propiedades periódicas de los elementos Las características metálicas, no metálicas y metaloides de los átomos están relacionadas con una serie de propiedades atómicas. En general, se asocian con los metales los radios atómicos grandes y las energías de ionización bajas y con los no metales los radios atómicos pequeños, las energías de ionización altas y las afinidades electrónicas con valores negativos grandes. Los metaloides aparecen por primera vez en la tercera fila (Si) donde el salto en las propiedades ácido-base está peor definido. Los óxidos de los metales suelen formar disoluciones básicas, mientras que los óxidos de los no metales forman disoluciones ácidas. Los óxidos de los no metales se llaman **anhídridos** porque la adición de agua les convierte en ácidos. En el corte entre propiedades claramente básicas y ácidas, algunos metales y metaloides tienen comportamiento **anfótero** porque reaccionan con ambos, ácidos y bases (Figura 9.18).

Ejemplo de recapitulación

Cuando se comparan las energías de ionización de átomos y iones isoelectrónicos, se observa una relación interesante en algunos de ellos. En particular, si se representa la raíz cuadrada de la energía de ionización (en kJ/mol) de la serie: Li, Be^+, B^{2+}, C^{3+}, N^{4+}, O^{5+} y F^{6+}; frente a el número atómico (Z), se obtiene una relación lineal. El gráfico correspondiente a la serie: Na, Mg^+, Al^{2+}, Si^{3+}, P^{4+}, S^{5+} y Cl^{6+}; es también lineal. Los gráficos se muestran a continuación.
Las ecuaciones de las rectas que unen los puntos son:

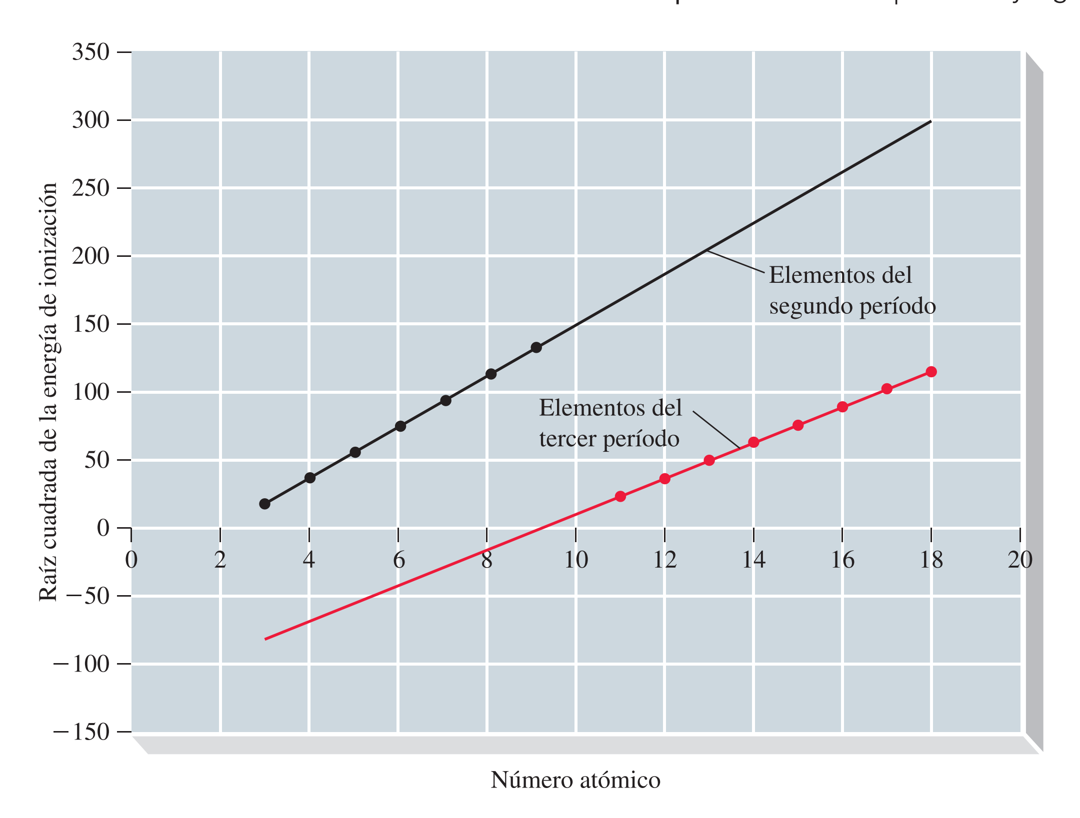
Segunda fila de elementos: $$\sqrt{I} = 18{,}4Z - 32{,}0 \qquad (9.7)$$

Tercera fila de elementos: $$\sqrt{I} = 13{,}5Z - 124 \qquad (9.8)$$

Explique el origen de estas relaciones y las diferencias en los coeficientes numéricos de las ecuaciones.

Planteamiento

Observemos primero que la configuración electrónica de los átomos e iones de la segunda fila es $1s^2 2s^1$, es decir, tienen un solo electrón ($2s^1$) a sumar a la configuración del helio ($1s^2$). Análogamente, los átomos e iones de la tercera fila tienen la configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, es decir, un solo electrón ($3s^1$) a sumar a la configuración del neón ($1s^2 2s^2 2p^6$).



◀ Variación de $\sqrt{I}$ con el número atómico para los elementos del segundo período (línea negra) y para los del tercer período (línea roja).

En ambas series de átomos e iones los electrones internos apantallan a los electrones de la capa de valencia, de su núcleo. Todos son semejantes al átomo de Bohr, de manera que se puede utilizar la expresión de la energía de los niveles de los átomos o iones hidrogenoides (Ecuación 8.9). Concretamente, podremos utilizar la Ecuación (8.9) para deducir la expresión de la energía necesaria para arrancar el electrón de la capa de valencia en un hidrogenoide, es decir, la energía de ionización (*I*). Una vez tengamos esas ecuaciones, podremos compararlas con las ecuaciones de las dos líneas rectas.

Resolución

Sustituyendo $Z = Z_{ef}$ en la Ecuación (8.9) se obtiene la Ecuación (9.4) y sustituyendo $R_H = 2{,}178 \times 10^{-18}$ J, se obtiene:

$$E_n = -2{,}178 \times 10^{-18}\left(\frac{Z_{ef}^2}{n^2}\right)\text{J}$$

En las Ecuaciones (8.9) y (9.4), E_n tiene unidades de J/átomo, que deben convertirse a kJ/mol, que es la unidad de *I* en las ecuaciones de las dos rectas.

$$E_n = -2{,}178 \times 10^{-18}\frac{\text{J}}{\text{atom}} \times 6{,}022 \times 10^{23}\frac{\text{atom}}{\text{mol}} \times \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

$$= -1{,}3116 \times 10^{6}\frac{Z_{ef}^2}{n^2}\,\text{J mol}^{-1} \times \frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}$$

La energía necesaria para arrancar un electrón desde un orbital con número cuántico principal *n* en un hidrogenoide (energía de ionización) es el valor anterior cambiado de signo, es decir:

$$I = -E_n = 1311{,}6 \times \frac{Z_{ef}^2}{n^2}\,\text{kJ mol}^{-1} \tag{9.9}$$

La Ecuación (9.9) muestra que la energía de ionización (*I*) es una función lineal de $(Z_{ef})^2$ y las líneas rectas del gráfico (Ecuaciones 9.7 y 9.8), dicen que $\sqrt{I}$ es una función lineal de *Z*. Luego estamos en el camino correcto. Sin embargo, debemos considerar que estamos en sistemas de un electrón con un núcleo apantallado por una capa completa.

Consideremos primero la serie de la segunda fila (Li, Be^+, B^{2+}, C^{3+}, N^{4+}, O^{5+} y F^{6+}), todos sus miembros tienen la configuración electrónica $1s^22s^1$. Si consideramos que la capa completa, $1s^2$, apantalla perfectamente el electrón externo $2s^1$, el valor de Z_{ef}

para esta serie debe ser $Z-2$. Por tanto debemos sustituir en la Ecuación (9.9) $Z_{ef} = Z-2$ y también $n = 2$, puesto que la ionización ocurre desde el orbital 2*s*. Así se obtiene:

$$I = 1311{,}6 \times \frac{(Z-2)^2}{n^2} = 1311{,}6 \times \frac{(Z-2)^2}{2^2}$$

Tomando la raíz cuadrada a ambos lados de la ecuación y operando la fracción se obtiene:

$$\sqrt{I} = 36{,}22 \times \left(\frac{Z-2}{2}\right) = 18{,}11Z - 36{,}22 \qquad \textbf{(9.10)}$$

Consideremos ahora la serie de la tercera fila. En este caso la configuración electrónica de la serie isoelectrónica es: $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$, de forma que si consideramos un apantallamiento perfecto del electrón $3s^1$ por los electrones internos, tenemos:

$$Z_{ef} = Z - 10$$

Procediendo análogamente, y recordando que la la ionización ocurre desde $n = 3$, se obtiene:

$$I = 1311{,}6 \times \frac{(Z-10)^2}{n^2} = 1311{,}6 \times \frac{(Z-10)^2}{3^2}$$

y

$$\sqrt{I} = 36{,}22 \times \left(\frac{Z-10}{3}\right) = 12{,}07Z - 120{,}7 \qquad \textbf{(9.11)}$$

Conclusión

Comparando las Ecuaciones (9.10) y (9.11) se encuentra que la diferencia en la pendiente (coeficiente de Z) se debe a la diferencia del número cuántico principal del orbital desde el que ocurre la ionización. La diferencia en la ordenada en el origen es debida tanto a la diferencia del número cuántico principal del orbital desde el que ocurre la ionización como al número de electrones que apantallan al electrón de la capa de valencia.

La Ecuación (9.10) para los elementos de la segunda fila concuerda muy bien con la Ecuación (9.7) observada empíricamente, especialmente teniendo en cuenta la utilización del modelo de Bohr modificado.

Aunque la forma general de la Ecuación (9.11) es correcta para la serie de la tercera fila, la concordancia entre las constantes numéricas no es tan buena. Cabía esperar este resultado porque hemos supuesto un apantallamiento perfecto por los electrones internos, ignorando completamente las diferentes características de estos electrones internos. Los intrincados movimientos de los electrones, correlacionados entre sí, conducen a una complicada combinación de apantallamiento y penetración, que no puede ser descrita por un modelo tan simple.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El francio ($Z = 87$) es un elemento radiactivo extremadamente raro que se forma cuando el actinio ($Z = 89$) emite una partícula alfa. El francio se encuentra en la naturaleza en los minerales de uranio, pero se estima que no hay más de 15 g de francio en toda la corteza terrestre, de 1 km de espesor. Se han medido pocas propiedades del francio, pero algunas de ellas pueden deducirse teniendo en cuenta su posición en la tabla periódica. Estime el punto de fusión, la densidad y el radio atómico (metálico) del francio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si alguna vez llega a sintetizarse el elemento 168 en cantidad suficiente, examine qué probabilidad tiene este elemento de ser un «líquido noble» a 298 K y 1 bar. A continuación se da una tabla con datos que pueden ser útiles. ¿Podría ser el elemento 168 un «sólido noble» a 298 K y 1 bar? Utilice la notación *spdf* para escribir la configuración electrónica esperada para el elemento 168.

Elemento	Masa atómica, u	p.f., K	p.e., K
Argón	39,948	83,95	87,45
Helio	4,0026		4,25
Criptón	83,80	116,5	120,9
Neón	20,179	24,48	27,3
Radón	222	202	211,4
Xenón	131,29	161,3	166,1

Ejercicios

La ley periódica

1. Utilice datos de la Figura 9.1 y la Ecuación (9.1) para estimar la densidad que puede esperarse para el elemento 114, descubierto recientemente. Suponga un número másico de 298.
2. Suponga que el lantano ($Z = 57$) fuese un elemento descubierto recientemente con una densidad de 6,145 g/cm^3. Estime su masa molar.
3. A partir de las siguientes densidades, expresadas en gramos por centímetro cúbico, de varios elementos en sus estados estándar a 298 K, demuestre que la densidad es una propiedad periódica de estos elementos: Al, 2,699; Ar, 0,0018; As, 5,778; Br, 3,100; Ca, 1,550; Cl, 0,0032; Ga, 5,904; Ge, 5,323; Kr, 0,0037; Mg, 1,738; P, 1,823; K, 0,856; Se, 4,285; Si, 2,336; Na, 0,968; S, 2,069.
4. Los siguientes puntos de fusión están en grados Celsius. Demuestre que el punto de fusión es una propiedad periódica de estos elementos: Al, 660; Ar, −189; Be, 1278; B, 2300; C, 3350; Cl, −101; F, −220; Li, 179; Mg, 651; Ne, −249; N, −210; O, −218; P, 590; Si, 1410; Na, 98; S, 119.

La tabla periódica

5. La tabla periódica de Mendeleev no excluía la posibilidad de incluir un grupo nuevo de elementos en la tabla, como sucedió con los gases nobles. El trabajo de Moseley excluyó esta posibilidad. Explique esta diferencia.
6. Explique por qué los períodos de la tabla periódica no tienen todos el mismo número de elementos.
7. Suponga que el séptimo período tuviese 32 elementos, ¿cuál sería el número atómico del gas noble siguiente del radón (Rn)? ¿y del metal alcalino siguiente al francio (Fr)? ¿Cuáles serían los valores aproximados de sus masas atómicas?
8. Con respecto al séptimo período incompleto de la tabla periódica ¿cuál sería el número atómico del elemento: **(a)** para el que quedase completa la subcapa 6*d*; **(b)** que se pareciese más al bismuto; **(c)** que fuese un gas noble?

Radios atómicos y radios iónicos

9. Indique para cada uno de los siguientes pares, el átomo que tiene un tamaño *mayor*: **(a)** Te o Br; **(b)** K o Ca; **(c)** Ca o Cs; **(d)** N o O; **(e)** O o P; **(f)** Al o Au.
10. Entre las siguientes especies (átomos o iones), indique cuál es la *más pequeña* y cuál es la *mayor*: átomo de Al, átomo de F, átomo de As, ion Cs^+, ion I^-, átomo de N.
11. Explique por qué los radios atómicos no aumentan de manera uniforme cuando aumenta el número atómico.
12. Las masas de los átomos individuales pueden determinarse con gran precisión, pero hay una incertidumbre considerable acerca del tamaño exacto de un átomo. Explique por qué sucede esto.
13. ¿Cuál es **(a)** el átomo más pequeño del grupo 13; **(b)** el más pequeño de los siguientes átomos: Te, In, Sr, Po, Sb? ¿Por qué?
14. ¿Como esperaría que fuesen los tamaños del ion hidrógeno, H^+, y del ion hidruro, H^-, en comparación con los de los átomos de H y He? Razone su respuesta.
15. Ordene las siguientes especies según los radios crecientes: Br, Li^+, Se, I^-. Razone su respuesta.
16. Explique por qué no podemos utilizar las generalizaciones presentadas en la Figura 9.12 para contestar a la pregunta: ¿cuál es mayor un átomo de Al o un átomo de I?
17. Identifique entre los siguientes iones las parejas que sean *isoelectrónicas*. Fe^{2+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, F^-, Co^{2+}, Co^{3+}, Sr^{2+}, Cu^+, Zn^{2+}, Al^{3+}.
18. Las especies que se dan a continuación son isoelectrónicas con el gas noble criptón. Ordénelas según los radios crecientes y comente los principios en los que se basa para hacerlo: Rb^+, Y^{3+}, Br^-, Sr^{2+}, Se^{2-}.
19. Todas las especies isoelectrónicas que aparecen en este texto tienen la configuración electrónica de los gases nobles. ¿pueden dos iones ser isoelectrónicos *sin* tener las configuraciones electrónicas de gas noble? Razone su respuesta.
20. ¿Es posible que dos átomos distintos sean isoelectrónicos? ¿y dos cationes distintos? ¿y dos aniones distintos? ¿y un anión y un catión? Justifique su respuesta.

Energías de ionización. Afinidades electrónicas

21. Utilice los principios establecidos en este capítulo para ordenar los siguientes átomos en orden *creciente* de sus valores para la primera energía de ionización: Sr, Cs, S, F, As.

22. ¿Hay algún átomo que tenga su segunda energía de ionización (I_2) más pequeña que la primera (I_1)? Razone su respuesta.

23. Algunas afinidades electrónicas tienen valores negativos y otras cero o positivos. ¿Por qué no sucede esto con las energías de ionización?

24. ¿Qué energía, expresada en julios, debe absorberse para transformar en Na^+ todos los átomos que hay en 1,00 mg de Na *gaseoso*? La primera energía de ionización del Na es 495,8 kJ/mol.

25. ¿Qué energía, expresada en kilojulios, hace falta para arrancar todos los electrones de la tercera capa de un mol de átomos de silicio gaseoso?

26. ¿Cuál es el número máximo de iones Cs^+ que pueden obtenerse por cada julio de energía absorbida por una muestra gaseosa de átomos de Cs?

27. La obtención de iones bromuro gaseosos a partir de moléculas de bromo puede considerarse como un proceso de dos etapas, siendo la primera de ellas

$$Br_2(g) \longrightarrow 2\,Br(g) \qquad \Delta H = +193\text{ kJ}$$

Indique si la formación del $Br^-(g)$ a partir del $Br_2(g)$ es un proceso endotérmico o exotérmico.

28. Utilice las energías de ionización y las afinidades electrónicas que se dan en el texto para determinar si la siguiente reacción es endotérmica o exotérmica.

$$Mg(g) + 2\,F(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + 2\,F^-(g)$$

29. El ion Na^+ y el átomo de Ne son isoelectrónicos. La facilidad con que pierde un electrón un átomo gaseoso de Ne, I_1, tiene un valor de 2081 kJ/mol. La facilidad con que pierde un electrón un ion gaseoso Na^+, I_2, tiene un valor de 4562 kJ/mol. ¿Por qué no son iguales estos valores?

30. Los datos que se dan para la formación de un anión gaseoso Li^- en la Figura 9.11 parecen energéticamente favorables, es decir, se cede energía cuando los atomos gaseosos de Li aceptan electrones. Comente si es posible formar un compuesto estable que tenga el ion Li^-, como Li^+Li^- o Na^+Li^-.

31. Compare los elementos: Al, Si, S y Cl.
(a) Ordene estos elementos por orden creciente de sus energías de ionización.
(b) Ordene estos elementos por orden creciente de sus afinidades electrónicas.

32. Compare los elementos: Na, Mg, O y P.
(a) Ordene estos elementos por orden creciente de sus energías de ionización.
(b) Ordene estos elementos por orden creciente de sus afinidades electrónicas.

Propiedades magnéticas

33. Solamente una de las especies que se dan a continuación tiene electrones desapareados. Indique cuál es y justifique su respuesta: F^-, Ca^{2+}, Fe^{2+}, S^{2-}.

34. ¿Cuál de las siguientes especies tiene el mayor número de electrones desapareados? **(a)** Ge; **(b)** Cl; **(c)** Cr^{3+}; **(d)** Br^-.

35. ¿Cuál de las siguientes especies serán diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? **(a)** K^+; **(b)** Cr^{3+}; **(c)** Zn^{2+}; **(d)** Cd; **(e)** Co^{3+}; **(f)** Sn^{2+};**(g)** Br.

36. Escriba configuraciones electrónicas consistentes con los siguientes datos de números de electrones desapareados: Ni^{2+}, dos; Cu^{2+}, uno; Cr^{3+}, tres.

37. ¿Serán paramagnéticos todos los átomos con un número atómico impar? ¿Serán diamagnéticos todos los átomos con un número atómico par? Razone su respuesta.

38. Ni el Co^{2+} ni el Co^{3+} tienen electrones 4*s* en su configuración electrónica. ¿Cuántos electrones desapareados espera que tengan estos iones? Razone su respuesta.

Predicciones basadas en la tabla periódica

39. Utilice los conceptos introducidos en este capítulo para indicar **(a)** tres metales que es de esperar que muestren el efecto fotoeléctrico con luz visible y tres que no lo muestren; **(b)** el elemento gas noble que tendría la mayor densidad en estado líquido; **(c)** el valor aproximado de I_1 para el fermio ($Z = 100$); **(d)** el valor aproximado para la densidad del radio sólido ($Z = 88$).

40. El calor de atomización de un elemento es la cantidad de energía necesaria para transformar la cantidad adecuada de un elemento en su estado estándar en un mol de átomos en estado gaseoso. Los calores de atomización, expresados en kilojulios por mol, para tres elementos del grupo 14 son: carbono, 717; silicio, 452 y estaño, 302 kJ/mol, respectivamente. Estime el calor de atomización del germanio.

41. El galio es un elemento importante desde el punto de vista comercial y es utilizado en la industria de semiconductores para obtener arseniuro de galio. El galio no se conocía en tiempos de Mendeleev que predijo propiedades de este elemento. Prediga las siguientes propiedades del galio: **(a)** densidad; **(b)** la fórmula y la composición centesimal de su óxido. [*Sugerencia:* utilice la Figura 9.1, la Ecuación (9.1) y la tabla periódica de Mendeleev (Sección 9.1).]

42. Para los siguientes grupos de elementos, seleccione el elemento que tenga la propiedad requerida.
(a) El átomo mayor: Mg, Mn, Mo, Ba, Bi, Br.
(b) La primera energía de ionización más pequeña: B, Sr, Al, Br, Mg, Pb.

(c) La afinidad electrónica más negativa: As, B, Cl, K, Mg, S.
(d) El mayor número de electrones desapareados: F, N, S^{2-}, Mg^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}.

43. Los puntos de ebullición de los gases nobles aumentan hacia abajo en el grupo como sigue: He 4,2; Ne 27,1; Ar 87,3; Kr 119,7 y Xe 165 K. ¿Cuál sería su estimación del punto de ebullición del radón?

44. Estime el punto de ebullición que falta en las siguientes series de compuestos.
(a) CH_4, −164 °C; SiH_4, −112 °C; GeH_4, −90 °C; SnH_4, ? °C
(b) H_2O, ? °C; H_2S, −61 °C; H_2Se, −41 °C; H_2Te, −2 °C
¿Está de acuerdo su estimación para (b) con el valor experimental?

45. Empareje cada uno de los apartados con letras de la columna de la izquierda con el apartado numerado adecuado de la columna de la derecha. Deben utilizarse todos los apartados numerados y, algunos de ellos, más de una vez.

(a)	$Z = 32$	**1.**	dos electrones *p* desapareados;
(b)	$Z = 8$	**2.**	diamagnético;
(c)	$Z = 53$	**3.**	afinidad electrónica más negativa que el elemento que le precede y el que le sigue en su período;
(d)	$Z = 38$	**4.**	primera energía de ionización más baja que la del Ca pero mayor que la del Cs.
(e)	$Z = 48$		
(f)	$Z = 20$		

46. Empareje cada uno de los apartados con letras de la columna de la izquierda con el apartado o apartados numerados de la columna de la derecha más adecuados. Puede ser necesario utilizar repetidamente alguno de los apartados numerados y no utilizar alguno de ellos.

(a)	Tl	**1.**	un metal alcalinotérreo
(b)	$Z = 70$	**2.**	un elemento del quinto período y del grupo 15
(c)	Ni	**3.**	el radio atómico mayor de todos los elementos
(d)	$[Ar]4s^2$	**4.**	elemento del cuarto período y del grupo 16
(e)	un metaloide	**5.**	$3d^8$
(f)	un no metal	**6.**	un electrón *p* en la capa con el valor más alto de *n*
		7.	la energía de ionización más baja de todos los elementos
		8.	un elemento del bloque *f*

47. ¿Cuál de los siguientes iones no es probable encontrar en compuestos químicos? K^+, Ga^{4+}, Fe^{6+}, S^{2-}, Ge^{5+} o Br^-. Razone su respuesta.

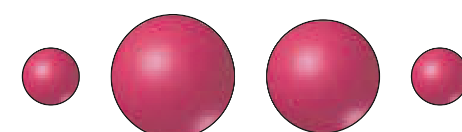
48. ¿Cuál de los siguientes iones es probable encontrar en compuestos químicos? Na^{2+}, Li^+, Al^{4+}, F^{2-} o Te^{2-}. Razone su respuesta.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

49. Complete y ajuste las siguientes reacciones. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Rb(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $I_2(s) + Na^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow$
(c) $SrO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

50. Escriba ecuaciones ajustadas que representen
a) el desplazamiento de un anión haluro en disolución acuosa por el bromo líquido
(b) la reacción con agua de un metal alcalino con $Z > 50$;
(c) la reacción del decaóxido de tetrafósforo con agua;
(d) la reacción del óxido de aluminio con ácido sulfúrico en disolución acuosa.

51. A continuación se representan cuatro átomos y/o iones según sus radios iónicos y/o atómicos relativos.



¿Cuál de los siguientes conjuntos de especies es compatible con el diagrama? Razone su respuesta.
(a) C, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-; **(b)** Sr, Cl, Br^-, Na^+; **(c)** Y, K, Ca, Na^+; **(d)** Al, Ra^{2+}, Zr^{2+}, Mg^{2+}; **(e)** Fe, Rb, Co, Cs.

52. Haga un esquema de una tabla periódica que incluya *todos* los elementos del cuerpo principal de la tabla. ¿Qué número de elementos tendría de ancho esta tabla?

53. En la época de Mendeleev se creía que el óxido de indio, con un contenido de 82,5 por ciento en masa de In, era el InO. Si este fuese el caso, ¿en qué grupo de la tabla de Mendeleev (Sección 9.1) debería situarse el indio?

54. En vez de aceptar la masa atómica del indio correspondiente a los datos del Ejercicio 53, Mendeleev propuso que la fórmula del óxido de indio era In_2O_3. Demuestre que esta suposición sitúa al indio en el grupo adecuado de la tabla periódica de Mendeleev vista en la Sección 9.1.

55. A continuación se dan dos propiedades atómicas del elemento germanio. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera estime los valores de estas propiedades para los siguientes elementos, expresándolos como mayor que, aproximadamente igual o menor que el valor para el Ge.

Elemento	Radio atómico	Primera energía de ionización
Ge	122 pm	762 kJ/mol
Al	?	?
In	?	?
Se	?	?

56. ¿Hubiera sido posible utilizar la escala Celsius o Farenheit en vez de la Kelvin para estimar los puntos de ebullición y fusión del bromo en el Ejemplo 9.5? Razone su respuesta.

57. Si en la fórmula X_2 los dos átomos X son del mismo halógeno, la sustancia es un elemento halógeno, como por ejemplo el Cl_2 o el Br_2. Si los dos átomos son distintos, como por ejemplo el Cl y el Br, estamos describiendo un *compuesto interhalogenado*. Utilice los datos de la Tabla 9.5 para estimar los puntos de fusión y ebullición de los compuestos interhalogenados BrCl y ICl.

58. *Véase* la Figura 9.9 y explique por qué no se mantiene constante la diferencia entre los radios iónicos de los aniones 1− y 2− al descender en la tabla periódica.

59. Explique por qué es más fácil calcular la tercera energía de ionización del Li(g) que la primera o la segunda energía de ionización. Calcule I_3 para el Li y exprese el resultado en kJ/mol.

60. Dos elementos, A y B, tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

$$A = [Ar]4s^1 \quad B = [Ar]3d^{10}4s^24p^3$$

(a) ¿qué elemento es un metal?
(b) ¿qué elemento tiene la mayor energía de ionización?
(c) ¿qué elemento tiene el mayor radio atómico?
(d) ¿qué elemento tiene la mayor afinidad electrónica?

61. Dos elementos, A y B, tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

$$A = [Kr]4s^2 \quad B = [Ar]3d^{10}4s^24p^5$$

(a) ¿qué elemento es un metal?
(b) ¿qué elemento tiene la mayor energía de ionización?
(c) ¿qué elemento tiene el mayor radio atómico?
(d) ¿qué elemento tiene la mayor afinidad electrónica?

62. En el año 1880 se determinó que un cloruro de uranio tenía 37,34 por ciento en masa de Cl y una masa fórmula aproximada de 382 u. Otros datos indicaban que el calor específico del uranio era 0,0276 cal g^{-1} °C^{-1}. ¿Concuerdan estos datos con la masa atómica del uranio asignada por Mendeleev, 240 u? (*Sugerencia: véase* el problema de seminario 121 del Capítulo 7.)

63. Estime el volumen de un átomo de Na y de un mol de átomos de Na suponiendo que los átomos son esferas rígidas y utilizando el valor de 186 pm para el radio metálico de Na. ¿Qué concordancia hay entre este resultado y el valor del volumen atómico de la Figura 9.1? ¿Por qué hay tanta diferencia entre los dos valores?

64. Cuando se calienta fuertemente en una llama el cloruro de sodio, la llama toma el color amarillo asociado con el espectro de emisión de los átomos de sodio. La reacción que tiene lugar en el estado *gaseoso* es

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g).$$

Calcule ΔH para esta reacción.

65. Utilice la información de los Capítulos 8 y 9 para calcular la *segunda* energía de ionización del átomo de He. Compare su resultado con el valor de 5251 kJ/mol que aparece en las tablas.

66. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera ordene las siguientes energías de ionización según sus valores crecientes: I_1 para el F; I_2 para el Ba; I_3 para el Sc; I_2 para el Na; I_3 para el Mg. Explique los casos que sean dudosos.

67. *Veáse* la nota a pie de página de la Sección 9.4. Utilice valores de las constantes físicas fundamentales y otros datos de los apéndices para demostrar que 1 eV/átomo = 96,49 kJ/mol.

68. Construya un diagrama de las raíces cuadradas de las energías de ionización frente a la carga nuclear para las series: Li, Be^+, B^{2+}, C^{3+} y Na, Mg^+, Al^{2+}, Si^{3+}. Explique la relación que se obtiene, basándose en la expresión de Bohr para la energía de unión de un electrón en un átomo monoelectrónico.

Problemas de seminario

69. En la tabla se dan las funciones trabajo de varios metales

Metal	Función trabajo, J × 10[19]
Al	6,86
Cs	3,45
Li	4,6
Mg	5,86
Na	4,40
Rb	3,46

Indique cómo varían las funciones trabajo
(a) al descender en un grupo;
(b) a lo largo de un período;
(c) Estime el valor de la función trabajo para el potasio y compárelo con el bibliográfico.
(d) ¿A qué propiedad periódica se parece más la función trabajo?

70. A continuación se dan las longitudes de onda características de rayos X de varios elementos:

Elemento	Longitud de onda rayos X, pm
Mg	987
S	536
Ca	333
Cr	229
Zn	143
Rb	93

Utilice estos datos para calcular las constantes *A* y *b* de la relación de Moseley dada en el penúltimo apartado de la Sección 9.1. Compare el valor de *A* con el obtenido según la teoría de Bohr para las frecuencias emitidas por los átomos monoelectrónicos. Indique una interpretación razonable de la magnitud *b*.

71. Los átomos de sodio gaseosos absorben cuantos con las energías que se dan a continuación.

Cuanto de energía, kJ mol^{-1}	Configuración electrónica
0	$[Ne]3s^1$
203	$[Ne]3p^1$
308	$[Ne]4s^1$
349	$[Ne]3d^1$
362	$[Ne]4p^1$

(a) La energía de ionización en el estado fundamental es 496 kJ/mol. Calcule las energías de ionización para cada uno de los estados de la tabla.
(b) Calcule Z_{ef} para cada estado.
(c) Calcule $\bar{r}_{nl}$ para cada estado.
(d) Interprete los resultados obtenidos en los apartados (b) y (c) en función de la penetración y el apantallamiento.

72. Las afinidades electrónicas se pueden estimar extrapolando los valores de Z_{ef} para los átomos e iones que tienen el mismo número de electrones que el ion negativo en cuestión. Utilice para ello los siguientes datos.

Átomo o ion: $I(\text{kJ mol}^{-1})$	Átomo o ion: $I(\text{kJ mol}^{-1})$	Átomo o ion: $I(\text{kJ mol}^{-1})$
Ne: 2080	F: 1681	O: 1314
Na^+: 4565	Ne^+: 3963	F^+: 3375
Mg^{2+}: 7732	Na^{2+}: 6912	Ne^{2+}: 6276
Al^{3+}: 11 577	Mg^{3+}: 10 548	Na^{3+}: 9540

(a) Estime la afinidad electrónica del F y compare el valor obtenido con el experimental.
(b) Estime las afinidades electrónicas del O y N.
(c) Interprete los resultados obtenidos en función de la penetración y el apantallamiento.

73. Hemos visto que en las funciones de onda de los átomos hidrogenoides aparece la carga nuclear *Z* para los átomos e iones hidrogenoides modificada según la Ecuación (9.3), con el fin de incorporar el fenómeno del apantallamiento. En 1930, John C. Slater estableció el siguiente conjunto de reglas empíricas para calcular la constante de apantallamiento de un determinado electrón en un orbital *ns* o *np*.
(i) Escriba la configuración electrónica del elemento y agrupe las subcapas de la siguiente manera: (1s), (2*s*, 2*p*), (3*s*, 3*p*), (3*d*), (4*s*, 4*p*), (4*d*), (4*f*), (5*s*, 5*p*), etc.
(ii) Los electrones en los grupos a la derecha del grupo (*ns*, *np*) no contribuyen a la constante de apantallamiento del electrón.
(iii) Cada uno de los restantes electrones del grupo (*ns*, *np*) apantalla al electrón 0,35.
(iv) Cada uno de los electrones de la capa $n - 1$ apantalla al electrón 0,85.
(v) Los electrones de la capa $n - 2$ o de las capas inferiores apantallan completamente, es decir, contribuyen cada uno de ellos 1,00 a la constante de apantallamiento.
Cuando el electrón para el que se calcula la constante de apantallamiento está en un grupo *nd* o *nf*, se mantienen las reglas (ii) y (iii) pero las reglas (iv) y (v) se sustituyen por
(vi) Cada uno de los electrones de un grupo situado a la izquierda del grupo *nd* o *nf* contribuye 1,00 a la constante de apantallamiento.
Estas reglas son una generalización basada en el comportamiento promedio de los distintos tipos de electrones. Utilice estas reglas para:
(a) calcule Z_{ef} para un electrón de valencia del oxígeno.
(b) calcule Z_{ef} para el electrón 4*s* del Cu.
(c) calcule Z_{ef} para un electrón 3*d* del Cu.
(d) calcule Z_{ef} para los electrones de valencia de los elementos del grupo 1 (incluyendo H) y demuestre que las reglas de Slater reproducen las energías de ionización observadas para este grupo. (*Sugerencia*: no olvide el efecto de *n* en la energía del orbital.)
(e) calcule Z_{ef} para un electrón de valencia de los elementos situados desde Li hasta Ne y utilice los resultados para explicar la variación observada en las primeras energías de ionización de estos elementos.
(f) utilizando las funciones radiales de la Tabla 8.1 y los valores de Z_{ef} calculados con las reglas de Slater, compare los diagramas de probabilidad radial de los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* de los átomos de H y Na. En estos diagramas, ¿qué se observa acerca del efecto del apantallamiento en las distribuciones de probabilidad radial?

Ejercicios de autoevaluación

74. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** isoelectrónico; **(b)** electrones de la capa de valencia; **(c)** metal; **(d)** no metal; **(e)** metaloide.

75. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** ley periódica; **(b)** energía de ionización; **(c)** afinidad electrónica; **(d)** paramagnetismo.

76. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos:
(a) elementos lantánidos y actínidos;
(b) radio covalente y radio metálico;
(c) número atómico y carga nuclear efectiva;
(d) energía de ionización y afinidad electrónica;
(e) paramagnético y diamagnético.

77. El elemento cuyos átomos tienen la configuración electrónica: [Kr] $4d^{10}5s^25p^3$.
(a) está en el grupo 13 de la tabla periódica;
(b) se parece al elemento Bi;
(c) es similar al elemento Te;
(d) es un elemento de transición.

78. El elemento del cuarto período con el átomo más grande es: **(a)** K; **(b)** Br; **(c)** Pb; **(d)** Kr.

79. ¿Cuál es la mayor de las siguientes especies? **(a)** un átomo de Ar; **(b)** un ion K^+; **(c)** un ion Ca^{2+}; **(d)** un ion Cl^-.

80. La primera energía de ionización más alta le corresponde a: **(a)** Cs; **(b)** Cl; **(c)** I; **(d)** Li.

81. La afinidad electrónica más negativa le corresponde a: **(a)** Br; **(b)** Sn; **(c)** Ba; **(d)** Li.

82. El ion que es isoelectrónico con el Se^{2-} es: **(a)** S^{2-}; **(b)** I^-; **(c)** Xe; **(d)** Sr^{2+}.

83. Escriba las configuraciones electrónicas para mostrar las dos primeras ionizaciones del Cs. Explique por qué la segunda energía de ionización es mucho mayor que la primera.

84. Explique por qué la primera energía de ionización del Mg es mayor que la del Na, mientras que la segunda energía de ionización del Na es mayor que la del Mg.

85. Conteste las siguientes cuestiones:
(a) ¿Qué elemento tiene mayor radio atómico? P, As, S.
(b) ¿Qué especie tiene menor radio? Xe, O^{2-}, N^{3-}, F^-.
(c) ¿Qué elemento tiene mayor diferencia entre la primera energía de ionización y la segunda? Al, Si, P, Cl.
(d) ¿Qué elemento tiene mayor energía de ionización? C, Si, Sn.
(e) ¿Qué elemento tiene mayor afinidad electrónica? Na, B, Al, C.

86. La Tabla 9.4 muestra las primeras energías de ionización del Si, P, S y Cl. Explique brevemente su tendencia.

87. Encuentre en la tabla periódica tres parejas de elementos que no estén ordenados según el orden creciente de sus masas atómicas. ¿Por qué es necesario invertir su orden en la tabla?

88. Indique para el átomo $^{119}_{50}Sn$ el número de: **(a)** protones en el núcleo; **(b)** neutrones en el núcleo; **(c)** electrones 4*d*; **(d)** electrones 3*s*; **(e)** electrones 5*p*; **(f)** electrones en la capa de valencia.

89. *Veáse* la tabla periódica de la contracubierta delantera e indique: **(a)** el elemento con un mayor carácter no metálico; **(b)** el metal de transición con el número atómico más bajo; **(c)** el metaloide cuyo número atómico es la media de los números atómicos de dos gases nobles.

90. Indique el símbolo del elemento: **(a)** del grupo 14 que tiene los átomos más pequeños; **(b)** del quinto período que tiene los átomos mayores; **(c)** del grupo 17 que tiene la primera energía de ionización más baja.

91. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera indique cuál de los siguientes átomos: Bi, S, Ba, As y Ca; **(a)** es más metálico; **(b)** es más no metálico; **(c)** ocupa una posición intermedia cuando se ordenan según valores crecientes de su primera energía de ionización.

92. Ordene los siguientes elementos en orden decreciente de su carácter metálico: Sc, Fe, Rb, Br, O, Ca, F, Te.

93. En los átomos plurielectrónicos, se pueden explicar muchas de las tendencias de la tabla periódica en función de Z_{ef}. Considere las siguientes afirmaciones e indique si son verdaderas o falsas.

(a) el apantallamiento de los electrones *p* es más efectivo que el de los electrones *s*.

(b) Z_{ef} de un electrón en un orbital *s* es menor que el de un electrón en un orbital *p* de la misma capa.

(c) Z_{ef} suele ser menor que Z.

(d) los electrones en orbitales con $l = 1$ penetran mejor que los de $l = 2$.

(e) Z_{ef} para los orbitales de los elementos: Na(3*s*), Mg(3*s*), Al(3*p*), P(3*p*) y S(3*p*); están en el siguiente orden: Z_{ef} (Na) < Z_{ef} (Mg) > Z_{ef} (Al) < Z_{ef} (P) > Z_{ef} (S).

94. Considere un átomo de N en su estado fundamental y razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

(a) Z_{ef} de un electrón en un orbital 2*s* es mayor que el de un electrón en un orbital 1*s*.

(b) Z_{ef} de los orbitales 2*p* y 2*s* es la misma.

(c) se requiere más energía para arrancar un electrón de un orbital 2*s* que de un orbital 2*p*.

(d) el electrón 2*s* está menos apantallado que el electrón 2*p*.

95. Describa cómo varía con el número atómico, las energías de ionización de los iones: He^-, Li^-, Be^-, B^-, C^-, N^-, O^- y F^-.

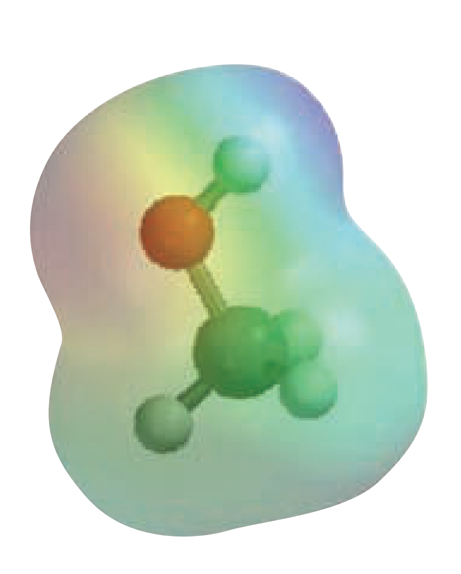
96. Describa cómo varía con el número atómico, las energías de ionización de los iones: Be^+, B^+, C^+, N^+, O^+, F^+; Ne^+ y Na^+.

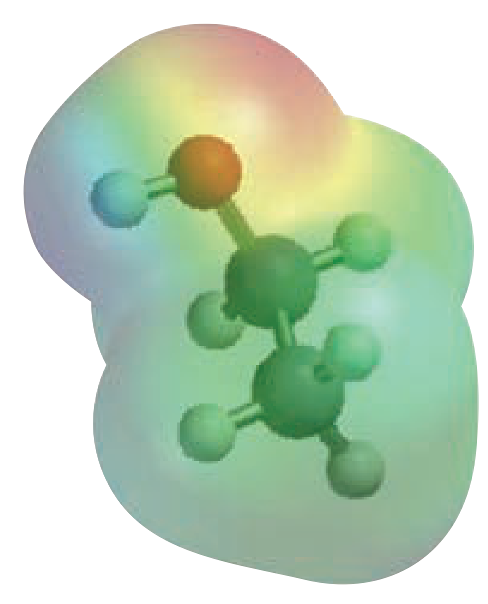
97. Construya un mapa conceptual (*véase* el Apéndice E) para conectar las ideas que rigen las leyes periódicas y las variaciones periódicas de las propiedades atómicas.

Enlace químico I. Conceptos básicos

10

CONTENIDO





Mapas de potencial electrostático construidos con ordenador del metanol, CH_3OH, (izquierda) y etanol, CH_3CH_2OH, (derecha). La superficie que rodea cada molécula indica el alcance de la densidad de carga, mientras los colores muestran la distribución de la carga. En este capítulo se estudian los conceptos que permiten predecir las formas geométricas y la polaridad de las moléculas.

Piense en todo lo aprendido sobre los compuestos químicos. Podemos determinar su composición y escribir sus fórmulas. Podemos representar las reacciones entre los compuestos por medio de ecuaciones químicas y podemos llevar a cabo cálculos estequiométricos y termoquímicos basados en estas ecuaciones. Todo esto puede hacerse sin pensar realmente en la estructura última de la materia: la estructura de átomos y moléculas. Sin embargo, la forma de una molécula, es decir, la disposición espacial de sus átomos, frecuentemente define el comportamiento químico de esa molécula. Si el agua tuviese una forma distinta, sus propiedades serían muy diferentes de las que nos resultan familiares y la vida tal como la conocemos no sería posible.

En este capítulo se estudiarán las interacciones entre átomos que se denominan *enlaces químicos*. La mayor parte de nuestra discusión se centrará en el método más simple de representar el enlace químico, el método conocido como teoría de Lewis. Sin embargo, también veremos otra teoría relativamente simple que predice las formas moleculares más probables. A lo largo del capítulo, intenta-

remos relacionar estas teorías con los datos experimentales acerca de las estructuras moleculares. En el Capítulo 11 estudiaremos con más profundidad el enlace químico y en el 12 describiremos las fuerzas que actúan entre las moléculas, las fuerzas intermoleculares, y aprenderemos algo más sobre la relación existente entre la forma de las moléculas y las propiedades de las sustancias.

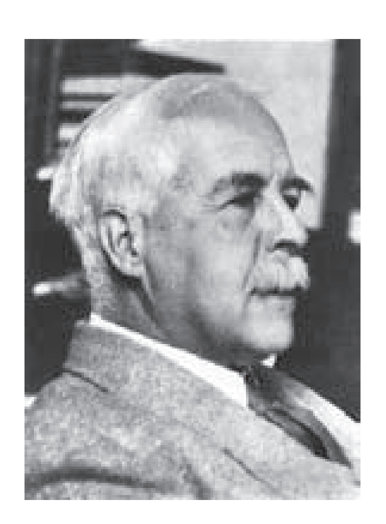
10.1 Visión general de la teoría de Lewis

► A partir de 1962 se han sintetizado varios compuestos de Xe y Kr. Como se verá en este capítulo, sigue siendo útil un enfoque basado en las configuraciones electrónicas de los gases nobles aunque no sea correcto atribuirles una inercia química completa.

En el período 1916-1919, dos americanos, G. N. Lewis e Irving Langmuir, y un alemán Walther Kossel, formularon una importante propuesta sobre el enlace químico: las configuraciones electrónicas de los átomos de gases nobles tienen algo especial que es la causa de su inercia química y los átomos de otros elementos se combinan unos con otros para adquirir configuraciones electrónicas como las de los átomos de gases nobles. La teoría que se desarrolló a partir de este modelo estuvo especialmente ligada a G. N. Lewis y se denomina **teoría de Lewis**. Algunas ideas básicas en la teoría de Lewis son:

1. Los electrones, especialmente los que están en la capa más externa o de valencia, juegan un papel fundamental en el enlace químico.
2. En algunos casos se *transfieren* electrones de un átomo a otro, formándose iones positivos y negativos que se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas denominadas **enlaces iónicos**.
3. En otros casos se *comparten* entre los átomos uno o más pares de electrones; esta compartición de electrones se denomina **enlace covalente**.
4. Los electrones se transfieren o se comparten de manera que los átomos adquieren una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente se trata de una configuración de gas noble con ocho electrones más externos que constituyen un **octeto**.

► El término *covalente* fue introducido por Irving Langmuir.



▲ **Gilbert Newton Lewis (1875-1946)**
A lo largo de este texto, se pone de manifiesto la contribución de Lewis al estudio del enlace químico. Sin embargo, igualmente importante es su pionera introducción de la termodinámica en el estudio de la química.

Símbolos de Lewis y estructuras de Lewis

Lewis desarrolló un conjunto de símbolos especiales para su teoría. Un **símbolo de Lewis** consiste en un símbolo químico que representa el núcleo y los *electrones internos* de un átomo, junto con puntos situados alrededor del símbolo representando los *electrones de valencia* o electrones más externos. Así el símbolo de Lewis para el silicio que tiene la configuración [Ne]$3s^2 3p^2$ es:

El espín de los electrones todavía no había sido propuesto cuando Lewis formuló su teoría, así que Lewis no indicaba que dos de los electrones de valencia están apareados ($3s^2$) y dos están desapareados ($3p^2$). Nosotros escribiremos los símbolos de Lewis como él lo hacía. Situaremos puntos solitarios en los lados del símbolo hasta un máximo de cuatro y después emparejaremos los puntos hasta alcanzar un octeto. Los símbolos de Lewis se escriben habitualmente para los elementos de los grupos principales y en raras ocasiones para los elementos de transición. Los símbolos de Lewis para varios elementos de los grupos principales se escriben en el Ejemplo 10.1.

Una **estructura de Lewis** es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o compartición de electrones en un enlace químico.

Enlace iónico (transferencia de electrones): Na× + ·C̤̈l: ⟶ [Na]⁺[×C̤̈l:]⁻ **(10.1)**
Símbolos de Lewis — Estructura de Lewis

Enlace covalente (compartición de electrones): H× + ·C̤̈l: ⟶ H×C̤̈l: **(10.2)**
Símbolos de Lewis — Estructura de Lewis

EJEMPLO 10.1 Escritura de los símbolos de Lewis

Escriba símbolos de Lewis para los siguientes elementos: **(a)** N, P, As, Sb, Bi ; **(b)** Al, I, Se, Ar.

Planteamiento

La posición del elemento en la tabla periódica determina el número de electrones de valencia en el símbolo de Lewis. Para los elementos de los grupos principales, el número de electrones de valencia y, por tanto, el número de puntos que aparecerán en el símbolo, es igual al «número del grupo» en los elemento del bloque *s*, e igual al «número del grupo menos diez» para los elemento del bloque *p*.

Resolución

(a) Estos son los elementos del grupo 15. Sus átomos tienen todos *cinco* electrones de valencia (ns^2np^3). Los símbolos de Lewis tienen *cinco* puntos:

·N: ·P: ·As: ·Sb: ·Bi:

(b) El Al está en el grupo 13; el I en el grupo 17; el Se en el grupo 16; el Ar en el grupo 18.

·Al· :I: :Se: :Ar:

Conclusión

Este ejemplo, aunque sencillo, es muy importante. El saber contar los electrones de valencia es esencial para muchos aspecos del enlace químico.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba símbolos de Lewis para Mg, Ge, K y Ne.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba símbolos de Lewis para Sn, Br^-, Tl^+ y S^{2-}.

En estos dos ejemplos los electrones implicados en la formación de enlace, en un átomo se representan mediante (×) y para el otro átomo mediante (•). Esto sirve para resaltar que en el enlace iónico se transfiere un electrón y en el enlace covalente se comparte un par de electrones. Sin embargo, es imposible distinguir los electrones y, de ahora en adelante, usaremos solamente puntos (•) para representar los electrones en las estructuras de Lewis. En la teoría de Lewis se usan corchetes para identificar los iones, como se hace en la Ecuación (10.1). La carga del ion se da como superíndice.

El trabajo de Lewis se refirió principalmente al enlace covalente, enlace que resaltaremos en este capítulo. Sin embargo, las ideas de Lewis son aplicables también al enlace iónico. A continuación describiremos brevemente esta aplicación.

Estructuras de Lewis de compuestos iónicos

En la Sección 3.2 vimos que la unidad fórmula de un compuesto iónico es el conjunto más simple posible de cationes y aniones eléctricamente neutro que permite establecer la fórmula química del compuesto. La estructura de Lewis del cloruro de sodio (estructura 10.1) representa su unidad fórmula. En la estructura de Lewis de un compuesto iónico de elementos de grupos principales: (1) el símbolo de Lewis del ion metálico no tiene puntos si se han perdido todos los electrones de valencia y (2) se indican las cargas de los iones. Estas ideas se ilustran de forma más completa en el Ejemplo 10.2.

◀ Ningún enlace es cien por cien iónico. Todos los enlaces iónicos tienen un cierto carácter covalente.

EJEMPLO 10.2 Escritura de las estructuras de Lewis de compuestos iónicos

Escriba las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos: **(a)** BaO; **(b)** $MgCl_2$; **(c)** óxido de aluminio.

Planteamiento

La estrategia es escribir los símbolos de Lewis y determinar cuántos electrones debe ganar o perder cada átomo, para conseguir la configuración electrónica de gas noble.

(continúa)

Resolución

(a) El Ba pierde dos electrones y el O gana dos.

$$\text{Ba}\!: + \,:\!\ddot{\text{O}}\!: \longrightarrow [\text{Ba}]^{2+}[:\ddot{\text{O}}:]^{2-}$$

Estructura de Lewis

(b) Un átomo de Cl puede aceptar solamente un electrón porque tiene ya siete electrones de valencia y uno más le proporcionará un octeto completo. Por otra parte, un átomo de Mg debe perder dos electrones para tener la configuración del gas noble neón. Así que se necesitan dos átomos de Cl por cada átomo de Mg.

$$\text{Mg}: + \begin{matrix}\cdot\ddot{\text{Cl}}: \\ \cdot\ddot{\text{Cl}}:\end{matrix} \longrightarrow [\text{Mg}]^{2+}2[:\ddot{\text{Cl}}:]^{-}$$

Estrutura de Lewis

(c) No necesitamos que nos den la fórmula del óxido de aluminio. Se la obtiene directamente de la estructura de Lewis. La combinación de un átomo de Al que pierde tres electrones, y un átomo de O que gana dos, conduce a un electrón perdido de más. Para igualar los números de electrones perdidos y ganados necesitamos una unidad fórmula basada en *dos* átomos de Al y *tres* átomos de O.

$$\begin{matrix}\text{Al}\cdot & \cdot\ddot{\text{O}}: \\ + & \cdot\ddot{\text{O}}: \\ \text{Al}\cdot & \cdot\ddot{\text{O}}:\end{matrix} \longrightarrow 2[\text{Al}]^{3+}3[:\ddot{\text{O}}:]^{2-}$$

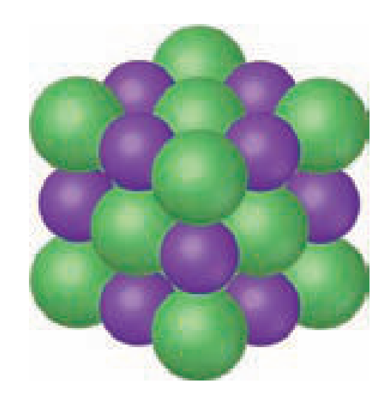
Estructura de Lewis

Conclusión

Casi nunca se escriben estucturas de Lewis de compuestos iónicos, excepto si se desea resaltar la relación en que se combinan los iones. Las estucturas de los compuestos iónicos son mucho más complicadas de lo que la estuctura de Lewis sugiere. *Véase* por ejemplo la estuctura del NaCl que se muestra en la Figura 10.1.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para: **(a)** Na_2S; **(b)** Mg_3N_2.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** yoduro de calcio; **(b)** sulfuro de bario; **(c)** óxido de litio.



◀ FIGURA 10.1
Fragmento de un cristal iónico
Esta estructura consiste en iones Na^+ y Cl^- que se extienden de forma alternada en todas las direcciones incluyendo un número enorme de iones.

Los compuestos descritos en el Ejemplo 10.2 son *compuestos iónicos binarios* formados por cationes y aniones monoatómicos. Los *compuestos iónicos ternarios* más habituales están formados por iones monoatómicos y poliatómicos y el enlace entre los átomos del ion poliatómico es covalente. Estudiaremos algunos compuestos iónicos ternarios más adelante en este capítulo.

Con la excepción de pares iónicos como (Na^+Cl^-) que pueden encontrarse en estado *gaseoso*, las unidades fórmula de los compuestos iónicos no existen como entidades separadas, sino que cada catión está rodeado por aniones y cada anión por cationes. Estos iones, en número muy grande, se disponen en redes ordenadas denominadas *cristales iónicos* (Fig. 10.1). En el Capítulo 12 se estudiarán estas estructuras cristalinas iónicas y las variaciones de energía que acompañan su formación.

10.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuántos electrones de valencia tienen los símbolos de Lewis de los elementos del grupo 16? ¿Cuál es el símbolo de Lewis correcto para el azufre?

$:\dot{\underset{\cdot}{\text{S}}}:$ $\quad :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}:$ $\quad \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}\cdot$ $\quad \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}:$

10.2 Introducción al enlace covalente

Un átomo de cloro tiene tendencia a ganar un electrón, como indica su afinidad electrónica (−349 kJ/mol). ¿De qué átomo, sodio o hidrógeno, podrá obtenerse con más facilidad este electrón? Ninguno de estos dos átomos cede el electrón gratuitamente, pero la energía necesaria para arrancar un electrón del Na ($I_1 = 496$ kJ/mol) es mucho menor que la del H ($I_1 = 1312$ kJ/mol). En el Capítulo 9 vimos que cuanto más pequeña es la energía de ionización mayor carácter metálico tiene un elemento; el sodio es mucho más metálico que el hidrógeno (recuerde la Figura 9.12). De hecho, se considera que el hidrógeno es un no metal. Un átomo de hidógeno en el estado gaseoso no cede un electrón a otro átomo no metálico. El enlace entre un átomo de hidrógeno y un átomo de cloro implica la compartición de electrones. Esta compartición da lugar a un *enlace covalente*.

Para resaltar la compartición de electrones pensemos en la estructura de Lewis del HCl de la siguiente manera

Los círculos de trazos representan las capas electrónicas externas de los átomos enlazados. El número de puntos que hay sobre cada círculo representa el número efectivo de electrones de cada capa de valencia. El átomo H tiene dos puntos, como en la configuración electrónica de He. El átomo Cl tiene ocho puntos, como en la configuración de la capa externa de Ar. Observe que contamos los dos electrones que están entre H y Cl (:) *dos veces*. Los átomos H y Cl comparten estos dos electrones. Este par de electrones compartidos constituye el enlace covalente. A continuación se dan otras dos estructuras de Lewis de moléculas simples:

$$\text{H}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{H}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\text{H} \quad \text{y} \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:$$

Agua — Monóxido de dicloro

◀ Las estructuras de Lewis para el H_2O y el Cl_2O sugieren que estas moléculas son lineales, cosa que no es cierta. La teoría de Lewis por sí sola no resuelve la cuestión de la forma de las moléculas (*veáse* la Sección 10.7).

Lo mismo que el átomo de Cl en el HCl, el átomo de O en las estructuras de Lewis del H_2O y Cl_2O está rodeado por ocho electrones, contando dos veces el par de electrones del enlace. Al conseguirse estos ocho electrones el átomo de O cumple la **regla del octeto**, el requisito de tener ocho electrones en la capa de valencia para cada átomo en una estructura de Lewis. Sin embargo, observe que el átomo de H es una excepción a esta regla. El átomo de H solo puede tener dos electrones en la capa de valencia.

La teoría de Lewis nos ayuda a entender por qué el hidrógeno y el cloro elementales existen como moléculas diatómicas, H_2 y Cl_2. En ambos casos los dos átomos comparten un par de electrones. La compartición de un único par de electrones entre átomos enlazados da lugar a un **enlace covalente simple**. Para resaltar la importancia de los pares de electrones en la teoría de Lewis introducimos el término **par enlazante** que se aplica al par de electrones del enlace covalente y **par solitario,** para pares de electrones que no intervienen en el enlace. También es habitual el reemplazar los pares de electrones enlazantes, por guiones (—). Estas características se muestran en las siguientes estructuras de Lewis.

$$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{H}:\text{H} \quad \text{o} \quad \text{H}-\text{H} \tag{10.3}$$

Par enlazante

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}: \quad \text{o} \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}: \tag{10.4}$$

Pares solitarios

Par enlazante

Enlaces covalentes coordinados

La teoría de enlace de Lewis describe el enlace covalente como una compartición de un par de electrones, pero esto no significa que cada uno de los átomos contribuya con un electrón al enlace. Un enlace covalente en el que uno de los átomos contribuye con ambos electrones del par compartido se llama un **enlace covalente coordinado**.

EJEMPLO 10.3 Escritura de estructuras de Lewis simples

Escriba una estructura de Lewis para la molécula de amoniaco, NH_3.

Planteamiento

Para escribir una estructura de Lewis debemos conocer el número de electrones de valencia de cada átomo.

Resolución

Los electrones de valencia se representan en los símbolos de Lewis, como se muestra a continuación:

H• H• H• •N:

Ahora se pueden reunir un átomo N y tres átomos H en una estructura que proporcione un octeto en la capa de valencia al átomo N y dos electrones de valencia a cada uno de los átomos H (obteniendo la configuración electrónica del He).

H:N:(H)(H)

Conclusión

La aplicación de la regla del octeto nos ha conducido a la fórmula correcta del amoníaco, pero veremos más adelante en el texto que muchas moléculas no obedecen la regla del octeto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba estructuras de Lewis para: Br_2, CH_4 y HOCl.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba estructuras de Lewis para NI_3, N_2H_4 y C_2H_6.

Al intentar unir un cuarto átomo de H a la estructura de Lewis del NH_3 del Ejemplo 10.3 se plantea un problema. El electrón aportado por el cuarto átomo de H elevaría a *nueve* el número de electrones de valencia alrededor del N y ya no tendriamos un octeto. Como se muestra en la Figura 10.2, no se forma la *molécula* de NH_4 sino que se forma el *ion amonio* NH_4^+. Es decir, el par de electrones solitario de una molécula de NH_3 arranca un átomo H de una molécula de HCl y los electrones del enlace H—Cl se quedan sobre el átomo de Cl. El resultado es que se une un ion H^+ a la molécula de NH_3 formándose el ion NH_4^+,

$$[H:N(H)(H):H]^+ \quad (10.5)$$

Como se muestra en la Figura 10.2, el par de electrones del H—Cl se quedan sobre el átomo de Cl convirtiéndose en un ion Cl^-.

El enlace formado entre el átomo de N de NH_3 y el ion H^+ en la estructura (10.5) es un *enlace covalente coordinado*. Sin embargo, es importante observar que una vez formado el enlace no se puede establecer cuál de los cuatro enlaces N—H es el enlace covalente coordinado. Por tanto, no se pude distinguir entre un enlace covalente coordinado y un enlace covalente normal.

Otro ejemplo de enlace covalente coordinado se encuentra en otro ion muy frecuente, el ion hidronio.

$$[H:\ddot{O}(H):H]^+ \quad (10.6)$$

$$H:\ddot{N}(H)(H): + H:\ddot{Cl}: \longrightarrow [H:N(H)(H):H]^+ + [:\ddot{Cl}:]^-$$

▶ FIGURA 10.2
Formación del ion amonio, NH_4^+
El átomo de H del HCl deja su electrón unido al átomo de Cl y se une en forma de H^+ a una molécula de NH_3 a través del par de electrones solitario del átomo de N. Se forman los iones NH_4^+ y Cl^-.

Enlaces covalentes múltiples

En la descripción que se acaba de hacer del modelo de Lewis para el enlace covalente se ha utilizado para cada dos átomos un solo par de electrones que corresponde a un enlace covalente simple. Sin embargo, frecuentemente hace falta compartir más de un par de electrones para alcanzar el octeto (configuración electrónica de gas noble). Las moléculas de CO_2 y N_2 son dos ejemplos donde se presenta esta situación.

Apliquemos en primer lugar al CO_2 los conceptos de las estructuras de Lewis. Escribiendo los símbolos de Lewis se ve que un átomo de C puede compartir un electrón de valencia con un átomo de O, formándose dos enlaces simples carbono-oxígeno.

$$:\ddot{\text{O}}\cdot \quad \cdot\dot{\text{C}}\cdot \quad \cdot\ddot{\text{O}}: \longrightarrow :\ddot{\text{O}}:\dot{\text{C}}:\ddot{\text{O}}:$$

Esto no hace que se complete un octeto ni en átomo de C ni en los dos de O. El problema se resuelve desplazando los electrones desapareados hacia la región del enlace, como muestran las flechas rojas.

$$:\ddot{\text{O}}:\dot{\text{C}}:\ddot{\text{O}}: \longrightarrow :\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}: \longrightarrow :\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}: \qquad \textbf{(10.7)}$$

En la estructura de Lewis (10.7), los átomos enlazados comparten entre sí *dos* pares de electrones (en total cuatro electrones) constituyendo un **enlace covalente doble** (=).

Intentemos ahora escribir una estructura de Lewis para la molécula de N_2. El primer intento puede de nuevo conducir a un enlace covalente simple correspondiente a la estructura errónea que se muestra a continuación.

$$:\dot{\text{N}}\cdot + \cdot\dot{\text{N}}: \longrightarrow :\dot{\text{N}}:\dot{\text{N}}: \quad (\textit{Incorrecto})$$

Cada átomo de N parece tener solamente seis electrones en la capa externa, en vez de los ocho que esperábamos. Se puede solucionar el problema trayendo cuatro electrones desapareados a la región intermedia entre los átomos de N y utilizándolos como pares enlazantes adicionales. En total ahora aparecen *tres* pares de electrones compartidos entre los átomos de N. El enlace entre los átomos de N en el N_2 es un **enlace covalente triple** (≡). Los enlaces covalentes doble y triples se denominan **enlaces covalentes múltiples**.

$$:\dot{\text{N}}:\dot{\text{N}}: \longrightarrow :\text{N}\equiv\text{N}: \qquad \textbf{(10.8)}$$

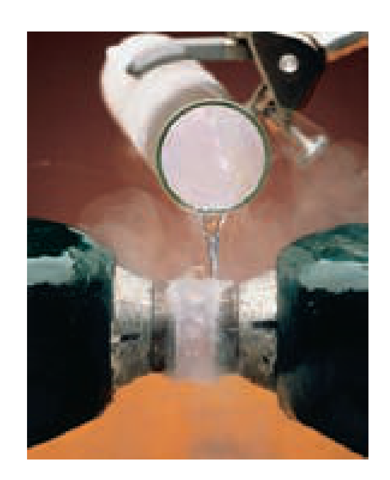
El enlace covalente triple del N_2 es un enlace muy fuerte, difícil de romper en una reacción química. La excepcional fuerza de este enlace hace que el $N_2(g)$ sea bastante inerte. Debido a ello, el $N_2(g)$ coexiste con el $O_2(g)$ en la atmósfera y solamente se forman óxidos de nitrógeno en cantidades de trazas a altas temperaturas. La falta de reactividad del N_2 hacia el O_2 es una condición esencial para la vida en la Tierra. La inercia química del $N_2(g)$ hace también difícil el sintetizar artificialmente compuestos de nitrógeno.

Otra molécula cuya estructura de Lewis tiene un enlace múltiple es el O_2, que presenta un enlace doble.

$$:\ddot{\text{O}}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}: \longrightarrow :\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}: \longrightarrow :\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}: \; ? \qquad \textbf{(10.9)}$$

El símbolo de interrogación azul en la estructura (10.9) indica que existen dudas sobre la validez de esta estructura, el origen de estas dudas se ilustra en la Figura 10.3. La estructura no da cuenta del *paramagnetismo* del oxígeno, la molécula de O_2 debe tener electrones *desapareados*. Desafortunadamente no hay ninguna estructura de Lewis que sea del todo satisfactoria para el O_2. Sin embargo, en el Capítulo 11 se verá una descripción del enlace en la molécula de O_2 que explica simultáneamente el doble enlace y el paramagnetismo.

Continuaremos aplicando los conceptos introducidos en esta sección, pero hay un par de conceptos nuevos introducidos en la Sección 10.3 que serán de gran ayuda para escribir estructuras de Lewis aceptables.



▲ FIGURA 10.3
Paramagnetismo del oxígeno
El oxígeno líquido es atraído por el campo magnético de un imán.

RECUERDE

que el mero hecho de ser capaces de escribir una estructura de Lewis aceptable no prueba que ésta sea la estructura electrónica correcta. La prueba debe consistir en alguna evidencia experimental que confirme la estructura.

10.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué tipos de enlaces se pueden usar para describir los enlaces químicos del BF_4^-?

10.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿En qué grupos de la tabla periódica están los elementos que pueden formar enlaces múltiples?

10.3 Enlaces covalentes polares y mapas de potencial electrostático

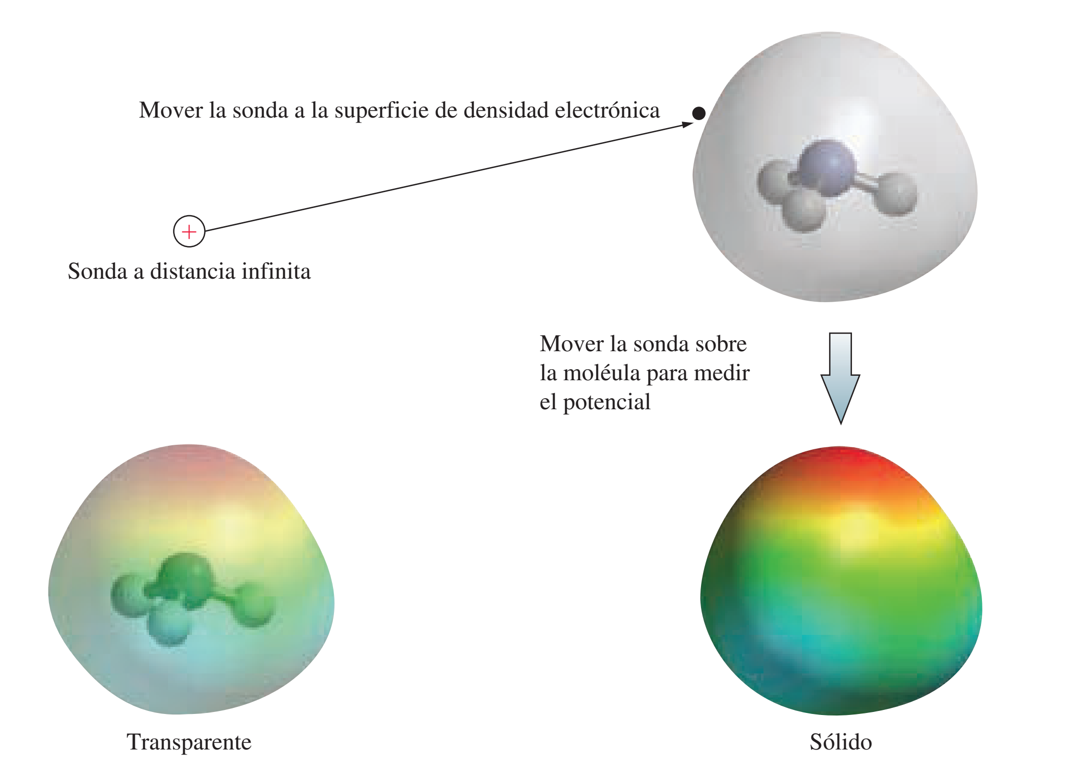
Los enlaces químicos se han introducido como pertenecientes a dos categorías claramente distinguibles: enlaces iónicos con electrones transferidos *por completo* y enlaces covalentes con pares de electrones compartidos *por igual*. Sin embargo, esto no es lo que sucede y muchos enlaces químicos tienen características intermedias. Un enlace covalente en el que dos átomos no comparten por igual los electrones se llama **enlace covalente polar**. En estos enlaces los electrones se desplazan hacia el elemento con mayor carácter no metálico. La desigual compartición de los electrones conduce a una carga negativa parcial sobre el elemento con más carácter no metálico, que se designa $\delta-$, y la correspondiente carga positiva parcial sobre el elemento más metálico, $\delta+$. Así podemos representar el enlace polar del HCl por una estructura de Lewis con las cargas parciales, $\delta+$ y $\delta-$, indicando que el par de electrones del enlace queda más cerca del Cl que del H.

$$^{\delta+}\text{H} \;:\ddot{\underset{..}{\text{Cl}}}:^{\delta-}$$

La llegada de los computadores, cada vez más rápidos y baratos, ha permitido a los químicos desarrollar métodos para representar la distribución electrónica de las moléculas. La distribución se obtiene, en principio, resolviendo la ecuación de Schrödinger para la molécula. Aunque hay que usar métodos aproximados para resolverla, se obtiene un **mapa de potencial electrostático** que es una forma de visualizar la distribución electrónica de una molécula.

Antes de describir estos mapas revisemos el concepto de densidad electrónica, o densidad de carga, introducido en el Capítulo 8. Allí se vio que el comportamiento de los electrones en los átomos se puede describir con funciones matemáticas llamadas orbitales. La probabilidad de encontrar un electrón en algún punto de la región tridimensional asociada a un orbital, se relaciona con el cuadrado de la función orbital atómica. La forma de un orbital se suele asociar con la región del espacio que engloba el 95 por ciento de encontrar al electrón. De la misma forma, se puede representar la densidad electrónica total de una molécula, es decir, no solo la densidad de un solo orbital. La Figura 10.4 muestra la superficie de densidad electrónica que engloba el 95 por ciento de densidad de carga en el amoníaco.

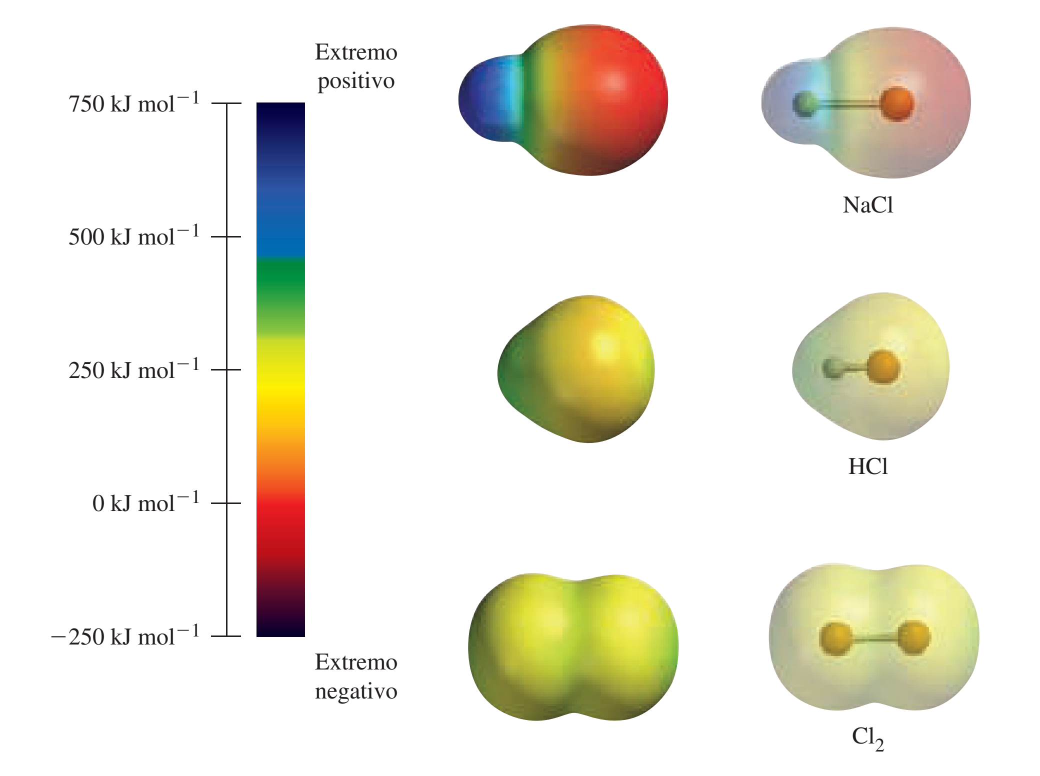
El *potencial electrostático* es el trabajo realizado al mover la unidad de carga positiva, a velocidad constante, de una región a otra de la molécula. El mapa de potencial electrostático se obtiene sondando hipotéticamente, una superficie de densidad electrónica con una carga puntual positiva. La carga puntual positiva será atraída por regiones ricas en electrones (región con exceso de carga negativa considerando todas las cargas del núcleo y los electrones) dando un potencial electrostático *negativo*. Por el contrario, si la carga puntual se coloca en una región pobre en electrones (región con exceso de carga positiva), será repelida y el potencial electrostático será *positivo*. La Figura 10.4 muestra la construcción del mapa de potencial electrostático para la molécula de amoníaco.



◀ FIGURA 10.4
Obtención del mapa de potencial electrostático para el amoníaco
El potencial electrostático en un punto sobre la superficie de densidad de carga de una molécula se define como la variación de energía que tiene lugar cuando la unidad de carga positiva se lleva a ese punto desde otro punto infinitamente lejos de la molécula. La superficie envolvente de la molécula de amoníaco, es análoga a la superficie que engloba el 95 por ciento de la densidad de carga electrónica de los orbitales atómicos, descrita en el Capítulo 8. El mapa de potencial electrostático da información sobre la distribución de carga electrónica a lo largo de la superficie.

Un mapa de potencial electrostático da información sobre la distribución de carga electrónica en la molécula. Por ejemplo, en una molécula neutra, si el potencial en un punto es positivo es porque un átomo en ese punto porta una carga neta positiva. Para representar el mapa de potencial electrostático se adopta un código de colores, «arco iris», arbitrario. En el extremo inferior del espectro, el rojo se usa en las regiones con potencial electrostático más negativo, y el azul se utiliza para las regiones con potencial electrostático más positivo. Los colores intermedios se utilizan para representar valores intermedios del potencial. De esta manera, el potencial aumenta del rojo al amarillo y de este al azul, como se muestra en la Figura 10.5. Por ejemplo, el color verde azulado

◀ El potencial electrostático es el trabajo realizado al mover una unidad de carga positiva a velocidad constante, de una región a otra de la molécula.



◀ FIGURA 10.5
Mapas de potencial electrostático para el cloruro de sodio, cloruro de hidrógeno y cloro
El rojo intenso y el azul intenso en los mapas de potencial electrostático corresponden a los extremos del potencial electrostático negativo y positivo, respectivamente. Para poder comparar entre diferentes moléculas, los valores extremos del potencial electrostático (en kJ/mol) deben ser los mismos para todas las moléculas. En los mapas dibujados aquí, el intervalo es desde −250 a 750 kJ/mol.

que rodea a los átomos de hidrógeno en la Figura 10.4 indica que portan una carga ligeramente positiva. El átomo de nitrógeno, más próximo a la región roja, tiene una carga neta negativa.

Observemos ahora los mapas de potencial electrostático del NaCl, Cl_2 y HCl de la Figura 10.5. El Cl_2 tiene una distribución uniforme de densidad de carga electrónica, que se deduce del color uniforme que apararece en el mapa de potencial electrostático. Esta situación es habitual en el enlace covalente no polar de todas las moléculas diatómicas de átomos iguales. La molécula de cloruro de sodio, por el contrario, tiene una distribución de densidad de carga electrónica claramente diferenciada. El átomo de sodio está en el extremo azul de carga positiva, mientras que el átomo de cloro se encuentra en el extremo rojo de carga negativa. Este mapa de potencial electrostático es habitual en el enlace iónico, en donde se hace evidente que la transferencia de densidad electrónica del átomo de sodio al de cloro no es completa. Es decir, el enlace del NaCl no es completamente iónico, los experimentos muestran que solo es aproximadamente 80 por ciento iónico. La molécula de HCl también tiene una distribución asimétrica de densidad de carga, como indica la variación de color del mapa de potencial electrostático. Obsérvese que en este caso, el átomo de cloro no tiene el rojo intenso que corresponde a una carga netamente negativa, sino que tiene un color rojo anaranjado que indica una carga negativa parcial. De la misma forma, el átomo de hidrógeno tiene una carga negativa parcial, representada por un color azul pálido. El mapa de potencial electrostático indica claramente la naturaleza polar del enlace en el HCl.

Electronegatividad

Se espera que el enlace H—Cl sea polar porque el átomo de Cl tiene una mayor afinidad por los electrones que el átomo de H. La afinidad electrónica es, sin embargo, una propiedad atómica y para predecir acertadamente las polaridades de los enlaces es mejor basarse en una propiedad molecular que relacione la capacidad de los átomos para perder o ganar electrones cuando forman parte de una molécula, en vez de cuando están aislados.

La **electronegatividad (EN)** describe la capacidad de un átomo para competir por los electrones con otros átomos a los que está unido. La electronegatividad está relacionada con la energía de ionización (*I*) y la afinidad electrónica (*AE*). Para ver esta relación consideremos la reacción entre dos elementos hipotéticos, A y B, que puede dar como productos A^+B^- o A^-B^+. Representaremos las dos reacciones por las expresiones:

$$A + B \longrightarrow A^+B^- \qquad \Delta E_1 = (I_A + EA_B) \tag{10.10}$$

$$A + B \longrightarrow A^-B^+ \qquad \Delta E_2 = (I_B + EA_A) \tag{10.11}$$

Si los electrones de enlace se comparten aproximadamente por igual en las dos estructuras hipotéticas, podemos esperar que $\Delta E_1 = \Delta E_2$ porque ninguno de los dos extremos (A^+B^- o A^-B^+) está más favorecido que el otro. Si se supone que el enlace resultante es no polar:

$$(I_A + EA_B) = (I_B + EA_A)$$

que se puede escribir, reordenando términos:

$$(I_A - EA_A) = (I_B - EA_B) \tag{10.12}$$

La Ecuación 10.12 nos dice que cuando la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica de los dos átomos sea la misma, resultará un enlace no polar. La magnitud $(I - EA)$ es una medida de la habilidad del átomo para atraer electrones (o densidad de carga electrónica) hacía sí, con relación al otro átomo. Por tanto, esta magnitud está relacionada con la electronegatividad del átomo:

$$EN_A \propto (I_A - EA_A)$$

Un elemento con una energía de ionización alta y una afinidad electrónica grande y negativa, como el fluor, tendrá una electronegatividad muy alta con respecto a un

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2,1																
Li 1,0	**Be 1,5**											**B 2,0**	**C 2,5**	**N 3,0**	**O 3,5**	**F 4,0**
Na 0,9	**Mg 1,2**											**Al 1,5**	**Si 1,8**	**P 2,1**	**S 2,5**	**Cl 3,0**
K 0,8	**Ca 1,0**	**Sc 1,3**	**Ti 1,5**	**V 1,6**	**Cr 1,6**	**Mn 1,5**	**Fe 1,8**	**Co 1,8**	**Ni 1,8**	**Cu 1,9**	**Zn 1,6**	**Ga 1,6**	**Ge 1,8**	**As 2,0**	**Se 2,4**	**Br 2,8**
Rb 0,8	**Sr 1,0**	**Y 1,2**	**Zr 1,4**	**Nb 1,6**	**Mo 1,8**	**Tc 1,9**	**Ru 2,2**	**Rh 2,2**	**Pd 2,2**	**Ag 1,9**	**Cd 1,7**	**In 1,7**	**Sn 1,8**	**Sb 1,9**	**Te 2,1**	**I 2,5**
Cs 0,8	**Ba 0,9**	**La–Lu***	**Hf 1,3**	**Ta 1,5**	**W 2,4**	**Re 1,9**	**Os 2,2**	**Ir 2,2**	**Pt 2,2**	**Au 2,4**	**Hg 1,9**	**Tl 1,8**	**Pb 1,8**	**Bi 1,9**	**Po 2,0**	**At 2,2**
Fr 0,7	**Ra 0,9**	**Ac–Lr†**														

- Menos de 1,0
- 1,0–1,4
- 1,5–1,9
- 2,0–2,4
- 2,5–2,9
- 3,0–4,0

*Lantánidos: 1,1–1,3
†Actínidos: 1,3–1,5

▲ FIGURA 10.6
Electronegatividades de los elementos
Como regla general las electronegatividades *disminuyen al descender* en un grupo y *aumentan* de izquierda a derecha en un período de elementos. Los valores están tomados de L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3ª edición, Cornell University, Ithaca, NY, 1960. Pueden diferir algo de valores basados en otras escalas.

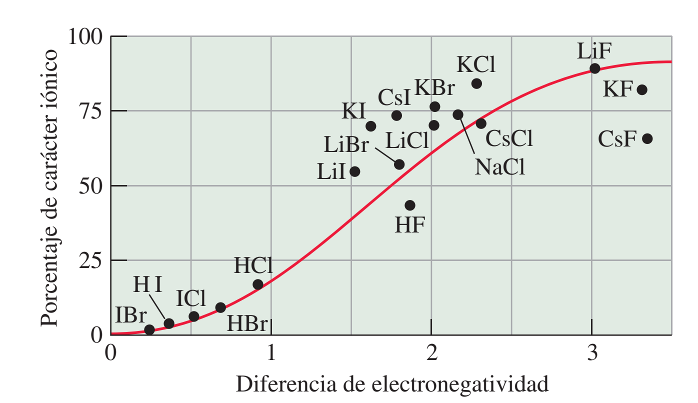
átomo con una energía de ionización baja y una afinidad electrónica pequeña, como el sodio.

Hay varios métodos para convertir comparaciones cualitativas en valores numéricos reales de las electronegatividades de los elementos. Una escala de electronegatividades muy utilizada, cuyos valores se dan en la Figura 10.6, es la diseñada por Linus Pauling (1901-1994). Los valores de Pauling para la EN van desde 0,7 hasta 4,0. En general, cuanto más pequeño sea EN, más metálico es el elemento y cuanto más grande sea EN, más no metálico. También puede verse en la Figura 10.6 que la electronegatividad disminuye de arriba a abajo en un grupo y aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un período de la tabla periódica. Estas son las tendencias que podían esperarse al definir la electronegatividad a partir de $(I - EA)$. Es decir, como la energía de ionización (I) aumenta a lo largo del período, podemos esperar que la electronegatividad también aumente. La diferencia entre afinidad electrónica y electronegatividad se ve claramente si consideramos la afinidad electrónica del F (−328 kJ/mol) y del Cl (−349 kJ/mol): Aunque la afinidad electrónica del Cl (−349 kJ/mol) es más negativa que la del F (−328 kJ/mol), la EN del Cl (3,0) es mucho menor que la del F (4,0) por el menor valor de la energía de ionización del Cl (1251 kJ/mol) con repecto a la del F (1681 kJ/mol).

10.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Con solo la tabla períodica, ¿cuál es el átomo más electronegativo de cada una de las siguientes series de elementos? **(a)** As, Se, Br, I; **(b)** Li, Be, Rb, Sr; **(c)** Ge, As, P, Sn.

A partir de los valores de la electronegatividad podemos describir la polaridad de un enlace covalente. Para ello se utiliza la **diferencia de electronegatividad, ΔEN**, que es el valor absoluto de la diferencia de los valores de EN en los átomos enlazados. Si el valor de ΔEN de los dos átomos es muy pequeño, el enlace entre ellos es esencialmente covalente. Si ΔEN es grande, el enlace es esencialmente iónico. Para valores intermedios de



▶ FIGURA 10.7
Porcentaje de carácter iónico de un enlace químico en función de la diferencia de electronegatividad

▶ Aunque la Figura 10.7 parece sugerir que el enlace entre dos átomos metálicos idénticos debería ser covalente (Como en el Li_2(g)), en los metales *sólidos* el enlace se extiende a través de una red formada por muchísimos átomos y es de un tipo denominado *metálico* que se estudiará en el Capítulo siguiente.

ΔEN, el enlace se considera covalente polar. En la Figura 10.7 se presenta una relación aproximada entre ΔEN y el porcentaje de carácter iónico de un enlace que resulta bastante útil.

Entre los elementos más metálicos y los elementos más no metálicos hay grandes diferencias en EN. Es de esperar que los enlaces en las combinaciones de estos elementos sean esencialmente iónicos. Entre dos átomos no metálicos las diferencias en EN son pequeñas y el enlace entre estos átomos será esencialmente covalente. Así que, incluso sin tener a mano una tabla de valores de EN, debería ser capaz de predecir el carácter de un enlace entre dos átomos. Simplemente establezca el carácter metálico/no metálico de los elementos enlazados a partir de la tabla periódica (recuerde la Figura 9.12).

EJEMPLO 10.4 Estimación de las diferencias de electronegatividad y de la polaridad de los enlaces

(a) ¿Qué enlace es más polar, H—Cl o H—O?
(b) ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico de estos enlaces?

Planteamiento

Para decidir qué enlace es más polar, debemos mirar los valores de EN para el H, el Cl y el O, en la Figura 10.6 y calcular las diferencias de electronegatividades, ΔEN, para los enlaces H—Cl y H—O. Cuanto mayor sea esta diferencia, más polar será el enlace. Para determinar el porcentaje de carácter iónico, utilizaremos la curva de la Figura 10.7.

Resolución

(a) $EN_H = 2{,}1$; $EN_{Cl} = 3{,}0$; $EN_O = 3{,}5$; Para el enlace H—Cl, $\Delta EN = 3{,}0 - 2{,}1 = 0{,}9$. Para el enlace H—O, $\Delta EN = 3{,}5 - 2{,}1 = 1{,}4$. Como su ΔEN es algo mayor, es de esperar que el enlace H—O sea el más polar.

(b) Determine el porcentaje de carácter iónico a partir de la Figura 10.7.

enlace H—Cl, $\Delta EN = 0{,}9$ ≈ 20 % carácter iónico

enlace H—O, $\Delta EN = 1{,}4$ ≈ 35 % carácter iónico

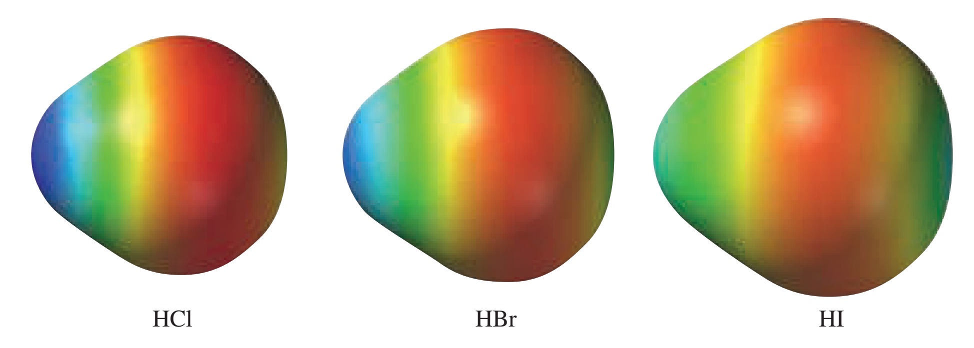
Conclusión

En este ejemplo se han utilizado los valores de EN para decidir el enlace más polar. Los valores de EN se pueden usar también para decidir qué extremo de un enlace será más negativo. Por ejemplo, como EN_{Cl} es mayor que EN_H, se puede concluir que el extremo del enlace H—Cl donde está el Cl será más negativo, y por tanto, el extremo del H será ligeramente positivo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los siguientes enlaces es más polar, es decir, cuál tiene un mayor carácter iónico: H—Br, N—H, N—O, P—Cl?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué enlace es más polar: C—S, C—P, P—O, o O—F?

Para ilustrar la variación de la polaridad del enlace con la electronegatividad, usando los mapas de potencial electrostático, consideremos los siguientes mapas para el HCl, HBr y HI:

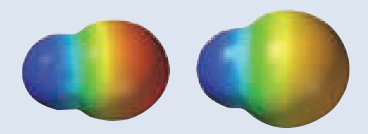


◀ Se puede observar que el mapa de potencial electrostático para el HCl tiene un intervalo de colores diferente que en la Figura 10.5. En la Figura 10.5, el mapa de potencial electrostático para el NaCl muestra el mayor cambio de color, porque de las tres moléculas es la que tiene mayor carácter iónico. Aquí, el mapa de potencial electrostático para el HCl muestra el mayor cambio de color, porque comparado con el HBr y el HI, el Cl es el que tiene mayor carácter iónico (*véase* la Figura 10.7).

El gradiente de carga sobre los átomos de H varía desde bastante positivo en el HCl a menos positivo en el HBr y HI, como puede observarse por la variación del color en las proximidadesdes del H, desde azul oscuro a azul pálido. Esta tendencia decreciente de la separación de carga en estas tres moléculas se corresponde con la disminución de electronegatividades de los átomos halógenos, desde el Cl al Br y de éste al I. Al mismo tiempo, los átomos halógenos se hacen menos rojos, significando una disminución de la carga negativa hacia ellos, desde el Cl al I. Los mapas de potencial electrostático ayudan mucho a mostrar las variaciones de polaridad en un grupo de moléculas relacionadas entre ellas. Más adelante en este capítulo y en los siguientes, se utilizarán los mapas de potencial electrostático para mostrar la separación de cargas dentro de una molécula siempre que este factor influya significativamente en la propiedad objeto de estudio.

EJEMPLO 10.5 Identificación de una estructura molecular usando electronegatividades y mapas de potencial electrostático

A continuación se muestran dos mapas de potencial electrostático. Uno corresponde al NaF y el otro al NaH. ¿Qué mapa corresponde a cada molécula?



Planteamiento

Obtenga los valores de EN para el H, F y Na, en la Figura 10.6 y calcule las diferencias de electronegatividades, ΔEN, para los enlaces NaF y NaH. El enlace con mayor diferencia de electronegatividades será el más polar y el mapa de potencial electrostático mostrará la mayor variedad de colores.

Resolución

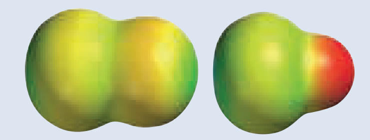
$EN_H = 2{,}1$; $EN_{Na} = 0{,}9$; $EN_F = 4{,}0$; Para el enlace H—Na, $\Delta EN = 2{,}1 - 0{,}9 = 1{,}2$. Para el enlace F—Na, $\Delta EN = 4{,}0 - 0{,}9 = 3{,}1$. Como el ΔEN del NaF es el mayor, es de esperar que el enlace F—Na sea el más polar. Concluimos que el mapa de potencial electrostático de la izquierda representa al NaF.

Conclusión

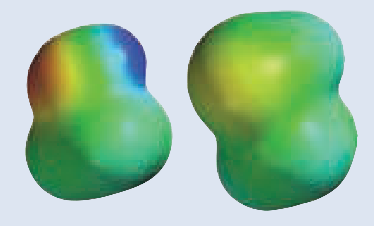
Parece sorprendente que en los mapas de potencial electrostático para el NaF y NaH, el «átomo» de H en el NaH parezca mayor que el «átomo» de F en el NaF. Recordemos que los dos enlaces tienen un significado carácter iónico, y cuando se comparan los mapas de potencial electrostático es más apropiado pensar en función de los iones F^- y H^-. Varios estudios indican que el enlace NaH tiene entre un 50 y un 80 por ciento de carácter iónico y que el enlace de NaF tiene un 90 por ciento de carácter iónico. Los estudios sobre NaH sólido indican que el radio del ion H^- está entre el del F^- (133 pm) y el del Cl^- (181 pm).

(continúa)

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los siguientes mapas de potencial electrostático corresponde al IF, y cuál al IBr?



EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál de los siguientes mapas de potencial electrostático corresponde al CH_3OH, y cuál al CH_3SH?



10.4 Escritura de las estructuras de Lewis

En esta sección se combinan los conceptos introducidos en las tres primeras secciones del capítulo con unos pocos nuevos a fin de escribir una gran variedad de estructuras de Lewis. Empecemos recordando los características básicas de las estructuras de Lewis que se han visto hasta ahora.

- *Todos* los electrones de valencia de los átomos de una estructura de Lewis deben aparecer en ella.
- *Generalmente* todos los electrones de una estructura de Lewis están apareados.
- *Generalmente* cada átomo adquiere como capa externa un octeto de electrones. Sin embargo, el hidrógeno se limita a una capa externa de dos electrones.
- *Algunas veces* son necesarios enlaces covalentes múltiples (dobles o triples). Los átomos C, N, O , P y S son los que más fácilmente forman enlaces covalentes múltiples.

Esqueleto de la estructura

Al escribir una estructura de Lewis se suele comenzar estableciendo un **esqueleto estructural**. El esqueleto es una disposición de los átomos en el orden en que se enlazan unos con otros. En el esqueleto estructural con más de dos átomos se necesita generalmente distinguir entre el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Un **átomo central** está unido a dos o más átomos. Un **átomo terminal** está unido solamente a otro átomo. Consideremos como ejemplo el etanol, CH_3CH_2OH. Su esqueleto estructural coincide con la siguiente fórmula estructural. En esta estructura se muestran en rojo los *átomos centrales*, los dos átomos de C y el átomo de O. Los *átomos terminales*, los seis átomos de H, aparecen en azul.

```
    H   H
    |   |
H — C — C — O — H
    |   |
    H   H
```
(10.13)

A continuación se enumeran varias características de los átomos centrales y terminales y de las estructuras del esqueleto.

- *Los átomos de H son siempre átomos terminales.* Esto se debe a que un átomo de H solo puede acomodar dos electrones en su capa de valencia, estando limitado a solo un enlace con otro átomo. (Una excepción interesante y rara son algunos compuestos de boro e hidrógeno)

- *Los átomos centrales suelen ser los de menor electronegatividad.* En el esqueleto (10.13) los átomos de menor electronegatividad (EN = 2,1) son los átomos H, pero como se acaba de observar, estos átomos solo pueden ser átomos terminales. Los átomos que les siguen en electronegatividad baja son los átomos de C (EN = 2,5) y estos son los átomos centrales. Aunque el átomo de O tiene la electronegatividad más alta (EN = 3,5), también es un átomo central. Para que el O fuese un átomo terminal en la estructura (10.13) tendría que intercambiar su posición con un átomo de H que entonces se convertiría en átomo central, cosa que no es posible. Los casos más importantes en que los átomos de O son átomos centrales son estructuras con un enlace *peroxo* (—O—O—) o un grupo *hidroxi* (—O—H). En los restantes casos, el átomo de O es un átomo *terminal*.
- *Los átomos de C son casi siempre átomos centrales.* Esta es una útil característica a recordar cuando se escriben estructuras de Lewis de moléculas orgánicas.
- Con la excepción de un gran número de moléculas orgánicas en forma de cadena, *las moléculas e iones poliatómicos tienen generalmente estructuras compactas y simétricas*. Por tanto, de los dos esqueletos estructurales que se muestran a continuación para el ácido fosfórico, H_3PO_4, el que realmente se observa es el de la derecha, que tiene una estructura más compacta.

```
              H                        O—H
              |                        |
H—O—O—P—O—O—H           H—O—P—O—H
                                       |
                                       O
   (Incorrecta)                (Correcta)
```

Estrategia para escribir estructuras de Lewis

En este momento, vamos a combinar todas las ideas que se han ido introduciendo en una estrategia específica para escribir una estructura de Lewis. Esta estrategia está planeada de modo que haya un punto de arranque y unos pasos consecutivos a seguir para alcanzar una estructura de Lewis aceptable.

1. Determine el número total de electrones de valencia de la estructura.

   Ejemplos. En la *molécula* de CH_3CH_2OH hay *4* electrones de valencia por cada átomo de C u *8* para los dos átomos de C; *1* por cada átomo de H o *6* para los seis átomos de H y *6* para el único átomo de O. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es

   $$8 + 6 + 6 = 20$$

   En el *ion poliatómico* PO_4^{3-} hay *5* electrones de valencia para el átomo de P y *6* para cada átomo de O o *24* para los cuatro átomos de O. Para obtener una carga de 3−, hay que incorporar en la estructura otros *3* electrones de valencia. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es:

   $$5 + 24 + 3 = 32$$

   En el *ion poliatómico* NH_4^+ hay *5* electrones de valencia para el átomo de N y *1* para cada átomo de H o *4* para los cuatro átomos de H. Para obtener una carga de 1+ hay que *eliminar* de la estructura uno de los electrones de valencia. El número total de electrones de valencia es:

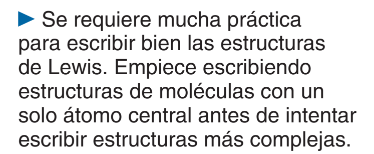
   $$5 + 4 - 1 = 8$$

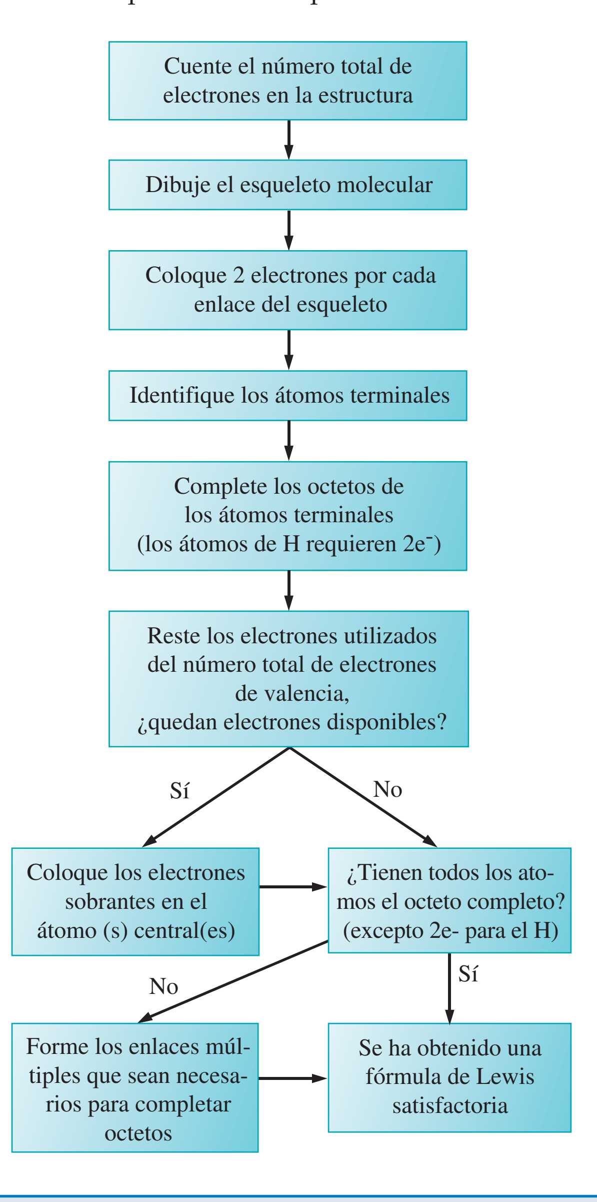
2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales.
3. Escriba un esqueleto estructural adecuado y una los átomos del esqueleto mediante enlaces covalentes *simples* (un solo trazo).
4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones del número total de electrones de valencia.
5. Con los electrones de valencia restantes complete *primero* los octetos de los átomos terminales y *después* complete, en la medida posible, los octetos del átomo o átomos centrales. Si los electrones de valencia existentes son justo los necesarios para

completar los octetos de todos los átomos, la estructura obtenida en este momento es una estructura satisfactoria.

6. Si completada la etapa 5, falta un octeto a uno o más átomos centrales, desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales formando enlaces covalentes *múltiples* con los átomos centrales. Forme enlaces múltiples hasta que se completen los octetos de todos los átomos, obteniendo una estructura de Lewis satisfactoria.

La Figura 10.8 resume este procedimiento para escribir estructuras de Lewis.





▶ FIGURA 10.8
Esquema resumen para escribir estructuras de Lewis

EJEMPLO 10.6 Aplicación de la estrategia general para escribir una estructura de Lewis

Escriba una estructura de Lewis aceptable para el cianógeno, C_2N_2, un gas venenoso utilizado como fumigante y propulsor de cohetes.

Planteamiento

Aplicaremos el esquema de escritura de estructuras de Lewis (Figura 10.8).

Resolución

Etapa 1. Obtenga el número total de electrones de valencia. Cada átomo de C (grupo 14) tiene *cuatro* y cada átomo de N (grupo 15) tiene *cinco*. El número total de electrones de valencia es: $4 + 4 + 5 + 5 = 18$.

Etapa 2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Como el C tiene una electronegatividad (2,5) más pequeña que el N (3,0), los átomos de C son átomos centrales y los átomos de N son átomos terminales.

Etapa 3. Escriba un esqueleto estructural aceptable uniendo los átomos mediante enlaces covalentes *simples*.

$$N{-}C{-}C{-}N$$

Etapa 4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones. Los tres enlaces en el esqueleto estructural incluyen *6* de los 18 electrones de valencia. Quedan *12* electrones electrones de valencia por asignar.

Etapa 5. Complete los octetos de los átomos terminales de N y, en la medida posible, los de los átomos de C centrales. Los *12* electrones electrones de valencia solo son suficientes para completar los octetos de los átomos de N.

$$:\ddot{\underset{..}{N}}{-}C{-}C{-}\ddot{\underset{..}{N}}:$$

Etapa 6. Desplace electrones de pares de solitarios de los átomos de N terminales formando enlaces covalentes múltiples con los átomos de C centrales. Los átomos de C tienen solo cuatro electrones en la capa de valencia y necesitan cuatro más para completar un octeto. Por tanto, cada átomo de C necesita dos pares más que adquiere al trasladar dos pares de electrones solitarios de cada átomo de N a su enlace con el átomo de C, como se muestra a continuación.

$$:\ddot{\underset{..}{N}}{-}C{-}C{-}\ddot{\underset{..}{N}}: \longrightarrow :N{\equiv}C{-}C{\equiv}N:$$

Conclusión

La escritura de estructuras de Lewis es una habilidad que todos los químicos deben tener. Es necesario aprender el procedimiento sin tener a la vista los pasos de la Figura 10.8.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para: **(a)** CS_2; **(b)** HCN; **(c)** $COCl_2$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** ácido fórmico, HCOOH, y **(b)** acetaldehído, CH_3CHO.

EJEMPLO 10.7 Escritura de la estructura de Lewis de un ion poliatómico

Escriba una estructura de Lewis aceptable para el ion nitronio, NO_2^+.

Planteamiento

Aplicaremos de nuevo, el esquema de escritura mostrado en la Figura 10.8.

Resolución

Etapa 1. Obtenga el número total de electrones de valencia. El átomo de N (grupo 15) tiene *cinco* y cada átomo de O (grupo 16) tiene *seis*, pero hay que quitar *un* electrón de valencia para obtener la carga 1+.

El número total de electrones de valencia es: $5 + 6 + 6 - 1 = 16$.

Etapa 2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. El N tiene una electronegatividad (3,0) más pequeña que los átomos de O (3,5). El átomo de N es el átomo central y los átomos de O son átomos terminales.

Etapa 3. Escriba un esqueleto estructural aceptable uniendo los átomos mediante enlaces covalentes *simples*.

$$O{-}N{-}O$$

Etapa 4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones. Los dos enlaces del esqueleto estructural incorporan *cuatro* de los 16 electrones de valencia. Quedan *12* electrones electrones de valencia por asignar.

Etapa 5. Complete los octetos de los átomos terminales de O y, en la medida posible, los del átomo central de N. Los *12* electrones electrones de valencia restantes solo son suficientes para completar los octetos de los átomos O.

$$\left[:\ddot{\underset{..}{O}}{-}N{-}\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^+$$

(continúa)

Etapa 6. Desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales de O formando enlaces covalentes múltiples con el átomo central de N. El átomo de N tiene solo cuatro electrones en la capa de valencia y necesita cuatro más para completar un octeto. Por tanto, el átomo de N necesita dos pares más que adquiere al trasladar un par de electrones solitario de cada átomo de O a su enlace con el átomo de N, como se muestra a continuación.

$$\left[:\ddot{\underset{..}{O}}-N-\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^+ \longrightarrow \left[:\underset{..}{O}=N=\underset{..}{O}:\right]^+ \qquad \textbf{(10.14)}$$

Conclusión

Una vez escrita la estructura de Lewis y antes de pasar al siguiente ejercicio o al siguiente paso de un problema, conviene comprobar la estructura. Cada átomo está rodeado por 8 electrones (cada átomo tiene un octeto) y la estructura tiene un total de 16 electrones de valencia (no se ha perdido ni añadido ninguno). Al comprobar la estructura, debemos recordar que cada guión representa dos electrones (un par de enlace).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para los siguientes iones: **(a)** NO^+; **(b)** $N_2H_5^+$; **(c)** O^{2-}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para los siguientes iones: **(a)** BF_4^-; **(b)** NH_3OH^+; **(c)** NCO^-.

Carga formal

En el Ejemplo 10.6 en vez de escribir para el ion nitronio la estructura de Lewis (10.14) podriamos haber escrito la siguiente estructura.

$$\left[:O\equiv N-\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^+ \qquad (\textit{Improbable}) \qquad \textbf{(10.15)}$$

Esta estructura no es correcta a pesar de satisfacer los requisitos habituales (número correcto de electrones de valencia y un octeto para cada átomo), por no cumplir un requisito adicional. ¿Se ha dado cuenta de que con esta estrategia para escribir estructuras de Lewis una vez que se ha determinado el número total de electrones de valencia ya no se sabe de qué átomo proceden los electrones de la estructura? Sin embargo, después de tener una estructura de Lewis aceptable se puede volver atrás y establecer de dónde procede cada electrón evaluando la carga formal. Las **cargas formales (CF)** son cargas aparentes que aparecen sobre algunos átomos de una estructura de Lewis cuando los átomos no han contribuido con igual número de electrones al enlace covalente que los une. En algunos casos, cuando hay más de una posible estructura de Lewis, se utilizan las cargas formales para establecer qué secuencia de átomos o distribución de enlaces es más satisfactoria.

La carga formal de un átomo en una estructura de Lewis es el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis. En una estructura de Lewis los electrones se asignan a los átomos del siguiente modo:

- Contamos todos los electrones de *pares solitarios* como pertenecientes por completo al átomo en que se encuentran.
- Dividimos todos los electrones de los *pares enlazantes* por igual entre los átomos enlazados.

Asignar electrones (e^-) por este procedimiento es equivalente a escribir que:

$$e^- \text{ asignados a un átomo enlazado en una estructura de Lewis}$$
$$= \text{número de } e^- \text{ en pares solitarios} + \frac{1}{2}\text{número de } e^- \text{ en pares enlazantes}$$

Como la carga formal es la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis, la carga formal puede expresarse como:

$$\text{CF} = \text{número e}^- \text{ de valencia en átomo libre} - \text{número e}^- \text{ de pares solitarios} - \frac{1}{2}(\text{número e}^- \text{ de pares enlazantes}) \quad \textbf{(10.16)}$$

Asignemos las cargas formales a los átomos de la estructura (10.15), comenzando por la izquierda.

$:\!\text{O}\equiv$ $\quad \text{CF} = 6 \text{ e}^- \text{ valencia (O)} - 2 \text{ e}^- \text{ par solitario} - \frac{1}{2}(6 \text{ e}^- \text{ par enlazante}) = 6 - 2 - 3 = +1$

$\equiv\text{N}-$ $\quad \text{CF} = 5 \text{ e}^- \text{ valencia (N)} - 0 \text{ e}^- \text{ par solitario} - \frac{1}{2}(8 \text{ e}^- \text{ par enlazante}) = 5 - 0 - 4 = +1$

$-\ddot{\underset{..}{\text{O}}}\!:$ $\quad \text{CF} = 6 \text{ e}^- \text{ valencia (O)} - 6 \text{ e}^- \text{ par solitario} - \frac{1}{2}(2 \text{ e}^- \text{ par enlazante}) = 6 - 6 - 1 = -1$

Las cargas formales de una estructura de Lewis se indican mediante números inscritos en un círculo, como se muestra en la estructura

$$\left[\overset{(+1)}{:\!\text{O}}\equiv\overset{(+1)}{\text{N}}-\overset{(-1)}{\ddot{\underset{..}{\text{O}}}}\!:\right]^+ \quad \textbf{(10.17)}$$

A continuación se dan las reglas generales que ayudan a determinar si una estructura de Lewis es aceptable según sus cargas formales.

- La suma de las cargas formales de los átomos en una estructura de Lewis debe ser igual a *cero* para una molécula neutra e igual a la carga para un ion poliatómico. [para la estructura (10.17) esta suma es: $+1 + 1 - 1 = +1$]
- De ser necesarias cargas formales, éstas deben ser lo menores posible.
- Las cargas formales negativas suelen aparecer en los átomos más electronegativos y las cargas formales positivas en los átomos menos electronegativos.
- Las estructuras con cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes son poco probables.

◀ En la Sección 10.6, veremos algunas excepciones a esta regla de mantener las cargas formales lo menores posible.

La estructura de Lewis (10.17) sigue la primera y la segunda de estas recomendaciones, pero no la tercera. A pesar de ser el átomo de O el más electronegativo de la estructura, uno de los átomos de O tiene una carga formal positiva. El fallo más grave es que tampoco sigue la cuarta recomendación. Tanto el átomo de O de la izquierda como el de N adyacente tienen cargas formales positivas. Sin embargo, la estructura de Lewis del NO_2^+ obtenida en el Ejemplo 10.7 tiene solo una carga formal +1 sobre el átomo central de N, sigue las cuatro recomendaciones y es la estructura de Lewis más satisfactoria.

EJEMPLO 10.8 Estructuras de Lewis utilizando el concepto de carga formal

Escriba la estructura de Lewis más verosímil para el cloruro de nitrosilo, NOCl, uno de los agentes oxidantes presentes en el *agua regia*, mezcla de los ácidos nítrico y clorhídrico concentrados, que es capaz de disolver el oro.

Planteamiento

Aunque la fórmula se escribe como NOCl, vamos a rechazar el esqueleto N—O—Cl porque coloca al átomo más electronegativo como átomo central (El Ejemplo práctico A nos pedirá que consideremos el esqueleto N—O—Cl). Habiendo eliminado este, nos que dan dos posibilidades:

O—Cl—N y O—N—Cl

(continúa)

Para determinar cuál es la mejor estructura, debemos completar los dos esqueletos y determinar las cargas formales. La mejor será la que tenga menos y menores cargas formales.

Resolución

Independientemente del esqueleto estructural que elijamos el número de electrones de valencia (puntos) que deben aparecer en la estructura de Lewis final es:

$$5 \text{ del N} + 6 \text{ del O} + 7 \text{ del Cl} = 18$$

Cuando se desarrollan las cuatro etapas que se indican a continuación para los dos esqueletos posibles, se obtienen un total de cuatro estructuras de Lewis, dos para cada esqueleto. Esta duplicación ocurre porque en la etapa 4 hay dos posibilidades para completar el octeto de los átomos centrales. Las estructuras obtenidas finalmente se denominan (a_1), (a_2), (b_1), y (b_2).

(a)		(b)
O—Cl—N	1. Utilice cuatro e^-.	O—N—Cl
:Ö—Cl—N̈:	2. Utilice 12 e^- más.	:Ö—N—C̈l:
:Ö—C̈l—N̈:	3. Utilice los dos átomos e^-.	:Ö—N̈—C̈l:

4. Complete el octeto sobre el átomo central.

(a_1)	(a_2)	(b_1)	(b_2)
:Ö=C̈l—N̈:	:Ö—C̈l=N̈:	:Ö=N̈—C̈l:	:Ö—N̈=C̈l:

Evalúe las cargas formales utilizando la Ecuación (10.16). En la estructura (a_1) para el átomo de N:

$$CF = 5 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -2$$

para el átomo de O:

$$CF = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$$

para el átomo de Cl:

$$CF = 7 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +2$$

Proceda de modo similar para las otras tres estructuras. El resumen de las cargas formales para las cuatro estructuras es:

	(a_1)	**(a_2)**	**(b_1)**	**(b_2)**
N:	−2	−1	0	0
O:	0	−1	0	−1
Cl:	+2	+2	0	+1

Seleccione la mejor estructura de Lewis teniendo en cuenta las reglas para las cargas formales. Primero observe que las cuatro estructuras cumplen el requisito de neutralidad, siendo cero la suma de las cargas formales de la molécula neutra. En la estructura (a_1) las cargas formales son grandes (+2 sobre el Cl y −2 sobre el N) y la carga formal negativa no está sobre el átomo más electronegativo. La estructura (a_2) tiene cargas formales sobre todos los átomos, una de ellas grande (+2 sobre el Cl). La estructura (b_1) es la ideal que estabamos buscando, no hay cargas formales. La estructura (b_2) también tiene cargas formales. La mejor estructura de Lewis para el cloruro de nitrosilo es:

:Ö=N̈—C̈l:

Conclusión

Basándose en la estructura (b_1), la mejor manera de escribir la fórmula del cloruro de nitrosilo es ONCl.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una estructura de Lewis para el cloruro de nitrosilo basándose en el esqueleto N—O—Cl y demuestre que esta estructura no es tan verosímil como la obtenida en el Ejemplo 10.8.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba dos estructuras de Lewis para la cianamida, NH_2CN, importante producto químico en las industrias de fertilizantes y plásticos. Utilice el concepto de carga formal para elegir la estructura más verosímil.

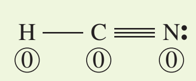
10.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

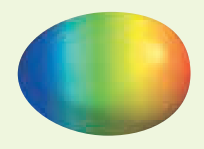
La estructura de Lewis más satisfactoria para las moléculas, en algunos casos puede no tener cargas formales (CF = 0), pero en otros casos puede tenerlas. Para los iones poliatómicos, como mínimo la estructura de Lewis más satisfactoria deberá tener una carga formal en, al menos, un átomo. Justifique estas observaciones.

10.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Representan las cargas formales una carga real sobre los átomos?

Las cargas formales no son cargas reales, esto puede comprobarse comparando el mapa de potencial electrostático de la molécula HCN y las cargas formales deducidas para la estructura de Lewis.





Aunque todas las cargas formales son cero, el mapa de potencial electrostático muestra que el átomo de H en la molécula HCN es ligeramente positivo (azul) y que el átomo de N es ligeramente negativo (rojo). En moléculas, las cargas reales sobre los átomos suelen estar comprendidas entre +1 y −1. Por ejemplo, en la molécula de HCl, la carga del H es aproximadamente +0,17 y la del Cl, −0,17 (*véase* la página 431).

El método utilizado para asignar cargas formales es solo una forma de «contabilidad electrónica». Ahora ya se han estudiado los dos conceptos que se usan en esta contabilidad electrónica: los estados de oxidación y las cargas formales. La tabla a continuación compara estos conceptos.

	Interpretación	Comentario
Estado de oxidación	Carga que tendría un átomo si los electrones de enlace fueran *transferidos* al átomo más electronegativo.	• El concepto de estado de oxidación tiende a exagerar el carácter iónico del enlace • Los estados de oxidación se usan para predecir y racionalizar propiedades de compuestos
Cargas formales	Carga que tendría un átomo si los electrones de enlace se *repartieran por igual* entre los dos átomos.	• El concepto de carga formal tiende a exagerar el carácter covalente del enlace. • Las cargas formales se usan para establecer qué estructura de Lewis es la más adecuada.

Para muchas moléculas, el enlace está más próximo al covalente puro que al iónico puro y por ello, la carga formal de un átomo suele ser, pero no siempre, numéricamente parecida a la carga real. Esta es la razón por la que se presta atención a las cargas formales a la hora de establecer la importancia de las distintas estructuras de Lewis. Es importante resaltar que los químicos todavía cuestionan y debaten si es cierto que la mejor estructura es la que tiene menos cargas formales y más pequeñas.

10.5 Resonancia

Los conceptos introducidos en la sección anterior nos permiten escribir muchas estructuras de Lewis, pero todavía hay algunas estructuras que plantean problemas. Veremos en qué consisten estos problemas en esta sección y la siguiente.

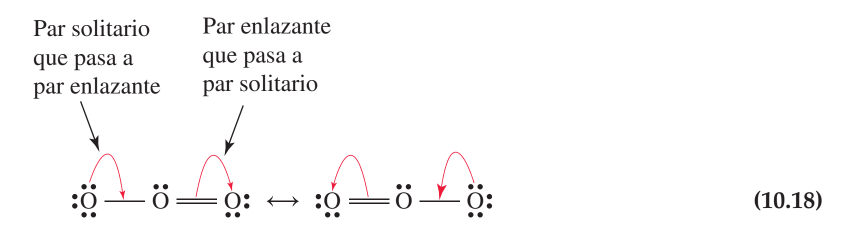
Aunque solemos pensar en la fórmula del oxígeno como O_2, existen dos moléculas del oxígeno distintas. El oxígeno habitual es el *dioxígeno,* O_2, y la otra molécula es el *trioxígeno, ozono*, O_3. El término utilizado para describir la existencia de dos o más formas de un elemento que difieren en los enlaces y estructura molecular es *alotropía*; el O_2 y el O_3 son formas alotrópicas del oxígeno. El ozono se encuentra en la estratosfera y también aparece en la parte baja de la atmófera formando parte de la nube de contaminación atmosférica.

Cuando aplicamos al ozono las reglas habituales de las estructuras de Lewis, nos encontramos con *dos* posibilidades.

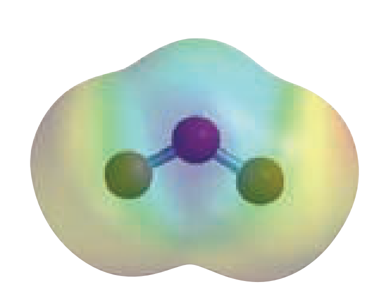
► Las longitudes de enlace se estudian detalladamente en la Sección 10.8.

$$:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O}:$$

Ambas indican que un enlace oxígeno-oxígeno es simple y el otro doble. Sin embargo, la evidencia experimental indica que los dos enlaces oxígeno-oxígeno son iguales; ambos tienen una longitud de enlace de 127,8 pm. Esta longitud de enlace es menor que la longitud de 147,5 pm del enlace simple O—O en la molécula de peróxido de hidrógeno $H-\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$, pero es mayor que la longitud de 120,74 pm del doble enlace en la molécula de oxígeno diatómico, $:\ddot{O}=\ddot{O}:$. Los enlaces en el ozono son enlaces intermedios entre un enlace doble y uno simple. El problema se resuelve si se dice que la *verdadera* estructura de Lewis del O_3 no es *ninguna* de las dos propuestas, sino una combinación o *híbrido* de ambas, algo que podemos representar como:



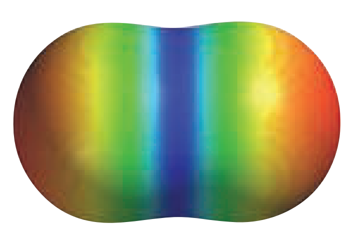
(10.18)



▲ **Mapa de potencial electrostático del ozono**
Todos los átomos de la molécula de ozono tienen la misma electronegatividad pero la distribución de densidad electrónica no es uniforme. La razón será más evidente cuando estudiemos con más detalle el enlace en esta molécula.

Cuando hay dos o más estructuras de Lewis aceptables que contribuyen a la estructura «correcta» se dice que existe **resonancia**. La estructura verdadera es un *híbrido de resonancia* de las posibles estructuras contribuyentes. Las estructuras aceptables que contribuyen al híbrido de resonancia deben tener todas el mismo esqueleto (las posiciones atómicas no pueden cambiar), solamente pueden diferir en la distribución de los electrones dentro de la estructura. En la Expresión (10.18) las dos estructuras contribuyentes están unidas por una flecha de doble cabeza. La flecha *no* significa que la molécula tenga durante cierto tiempo una estructura y el resto del tiempo otra. *La molécula tiene la misma estructura todo el tiempo*. Promediando el enlace simple de una estructura y el enlace doble de la otra, se puede decir que los enlaces oxígeno-oxígeno del ozono son intermedios entre un enlace simple y un enlace doble, es decir, enlace 1,5. La distribución de los electrones del ozono sobre toda la molécula produciendo dos enlaces equivalentes se observa fácilmente en el mapa de potencial electrostático que se muestra al margen.

Las dos estructuras resonantes (10.18) son equivalentes, es decir, contribuyen por igual a la estructura del híbrido de resonancia. En muchos casos hay varias estructuras resonantes que no contribuyen por igual. Por ejemplo, el anión azida, N_3^-, existen tres estructuras resonantes:



▲ **Mapa de potencial electrostático del anión azida**

$$\left[:\ddot{\underset{..}{N}}-N\equiv N:\right]^- \longleftrightarrow \left[\ddot{N}=N=\ddot{N}\right]^- \longleftrightarrow \left[:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{N}}:\right]^-$$
$$(-2)\ (+1)\ (0) \qquad (-1)\ (+1)\ (-1) \qquad (0)\ (+1)\ (-2)$$

Se puede decidir la estructura resonante que más contribuye al híbrido aplicando las reglas generales para las cargas formales. La estructura de resonancia central evita las cargas formales grandes e inusuales de −2 que tiene un átomo de N en las otras dos estructuras. Por consiguiente, esperamos que esta sea la estructura que más contribuye al híbrido de resonancia del anión azida.

EJEMPLO 10.9 Representación de la estructura de Lewis de un híbrido de resonancia

Escriba una estructura de Lewis del ion acetato, CH_3COO^-.

Planteamiento

El concepto clave es que las estructuras resonantes difieren solo en la distribución de los electrones en la estructura. No podemos cambiar la posición de los átomos. Primero dibujaremos el esqueleto estructural (véase el mapa de potencial electrostático reproducido más abajo), y después se completa usando la estrategia anterior. Por último, se generan las estructuras adicionales (estructuras resonantes), moviendo pares de electrones.

Resolución

El esqueleto estructural tiene tres átomos de H que son átomos terminales unidos a un átomo de C que es un átomo central. El segundo átomo de C también es un átomo central unido al primero. Los dos átomos de O son átomos terminales unidos al segundo átomo de C.

```
    H   O
    |   |
H — C — C — O
    |
    H
```

El número de electrones de valencia (puntos) que deben aparecer en la estructura de Lewis es:

$$(3 \times 1) + (2 \times 4) + (2 \times 6) + 1 = 3 + 8 + 12 + 1 = 24$$

Del H Del C Del O Para obtener carga 1−

Doce de los electrones de valencia se utilizan en los enlaces del esqueleto estructural y los doce restantes se distribuyen como pares de electrones solitarios sobre los dos átomos de O.

```
        H   :Ö: (−1)
        |    |
[ H — C — C — Ö: ]⁻
        |  (+1)  (−1)
        H
```

Al completar el octeto del átomo de C de la derecha, nos damos cuenta que se pueden escribir dos estructuras de Lewis totalmente equivalentes dependiendo del átomo O que proporcione el par de electrones solitario para formar el doble enlace carbono-oxígeno. La estructura de Lewis verdadera es un híbrido de resonancia al que contribuyen las dos siguientes estructuras

```
        H   :O:                        H   :Ö: (−1)
        |    ‖                         |    |
[ H — C — C — Ö: (−1) ]⁻  ⟷  [ H — C — C = Ö ]⁻
        |                              |
        H                              H
```

(10.19)

▲ Ion acetato

Conclusión

Al convertir una estructura de resonancia en otra, se mueven electrones, resonancia no significa movimiento de electrones. El ion acetato tiene una estructura compuesta por las dos formas resonantes que se han construido.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba estructuras de Lewis que representen el híbrido de resonancia de la molecula SO_2.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba estructuras de Lewis que representen el híbrido de resonancia del ion nitrato.

10.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible la resonancia en la molécula de ácido acético, CH_3CO_2H? Justifique la respuesta.

10.6 Excepciones a la regla del octeto

La regla del octeto ha sido clave para escribir estructuras de Lewis y continuará siéndolo. Sin embargo a veces debemos aceptar excepciones a esta regla como veremos en esta sección.

Especies con número impar de electrones

La molécula de NO tiene 11 electrones de valencia, un número impar. Si el número de electrones de valencia en una estructura de Lewis es impar, debe haber electrones desapareados en alguna parte de la estructura. La teoría de Lewis se ocupa de los pares de electrones y no nos indica dónde situar el electrón desapareado, que podría estar o bien sobre el átomo de N o bien sobre el de O. Para obtener una estructura sin cargas formales, ponemos el electrón desapareado sobre el átomo de N.

$$\cdot\ddot{N}=\ddot{O}:$$

La presencia de electrones desapareados hace que las especies con un número impar de electrones sean paramagnéticas. El NO es paramagnético. Es de esperar que las moléculas con un número par de electrones tengan todos ellos apareados y sean diamagnéticas. Esto es lo que suele suceder. Sin embargo el O_2, con 12 electrones de valencia, es paramagnético. La teoría de Lewis no proporciona una buena estructura electrónica para el O_2, pero la teoría de orbitales moleculares que veremos en el siguiente capítulo es mucho más precisa.

► En la Figura 10.3 se muestra la evidencia experimental del paramagnetismo del O_2.

Hay pocas moléculas estables con un número impar de electrones. Más frecuentes son los fragmentos de moléculas muy reactivos que tienen uno o más electrones desapareados y se llaman **radicales libres** o simplemente *radicales*. Las fórmulas de los radicales libres se escriben habitualmente con un punto para resaltar la presencia de un electrón desapareado, como en el radical *metilo*, $\cdot CH_3$ y el radical *hidroxilo*, $\cdot OH$. Las estructuras de Lewis de estos dos radicales libres son:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-\underset{\cdot}{C}-H \end{array} \qquad \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H$$

Estos dos radicales libres aparecen habitualmente como especies de transición en las llamas. Además, en la atmósfera se forman trazas de $\cdot OH$ como resultado de reacciones fotoquímicas.

$$\cdot OH + CO \longrightarrow CO_2 + \cdot H$$

Los radicales libres intervienen como reactivos en muchas reacciones atmosféricas importantes, como en la oxidación del CO a CO_2. Los radicales libres son muy reactivos debido a su electrón desapareado. El radical hidroxilo, por ejemplo, está implicado en el deterioro del ADN que puede conducir a un cáncer.

Octetos incompletos

Cuando intentamos escribir la estructura de Lewis del trifluoruro de boro, obtenemos inicialmente una estructura en la que el átomo de B tiene solamente *seis* electrones en su capa de valencia, un *octeto incompleto*.

$$\begin{array}{c} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}-B-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \\ | \\ :\underset{\cdot\cdot}{F}: \end{array} \qquad (10.20)$$

Hemos aprendido a completar los octetos de los átomos centrales desplazando electrones de pares solitarios de los átomos terminales para formar enlaces múltiples. A continuación se muestra una de las tres estructuras equivalentes con un doble enlace boro-flúor.

$$:\ddot{F}-\overset{\ominus 1}{B}=\overset{\oplus 1}{\ddot{F}}: \quad \text{con } :\ddot{F}: \text{ unido a B} \qquad \textbf{(10.21)}$$

Un dato que apoya la estructura (10.21) es que la longitud del enlace B—F en el BF_3 (130 pm) es menor de la esperada para un enlace simple. Un enlace más corto indica que hay más de dos electrones presentes, es decir, que el enlace tiene carácter de enlace múltiple. Por otra parte, la situación de las cargas formales en la estructura (10.18) no cumple una regla importante, la carga formal negativa debería estar sobre el átomo más electronegativo del enlace. En esta estructura la carga formal positiva está sobre el más electronegativo de todos los átomos, el F.

La alta electronegatividad del flúor (4,0) y la mucho más baja del boro (2,0) indican que el enlace flúor-boro tiene un carácter iónico apreciable (*véase* la Figura 10.7) y que son posibles estructuras iónicas como la siguiente.

$$\left[:\ddot{F}-\overset{\oplus 1}{B}-:\ddot{F}:\right]^{+}\left[:\ddot{F}:\right]^{-} \qquad \textbf{(10.22)}$$

En vista de sus propiedades moleculares y de su comportamiento químico, la mejor representación del BF_3 parece ser un híbrido de resonancia de las estructuras (10.20), (10.21) y (10.22), en el que la contribución más importante quizás sea la de la estructura (10.20) con un octeto incompleto. Cualquiera que sea la estructura del BF_3 que resaltemos, una característica importante del BF_3 es su gran tendencia a formar un enlace covalente coordinado con una especie capaz de donar un par electrónico al átomo de B. Esto puede observarse en la formación del ion BF_4^-.

$$:\ddot{F}:^{-} + BF_3 \longrightarrow \left[BF_4\right]^{-}$$

En el BF_4^- los enlaces son simples y la longitud de enlace es 145 pm.

El número de especies con octetos incompletos se limita a algunos compuestos del berilio, boro y aluminio. Quizás los mejores ejemplos son los hidruros de boro. El enlace en los hidruros de boro se verá en el Capítulo 22.

Capas de valencia expandidas

Hemos intentado escribir estructuras de Lewis de manera consistente, en las que todos los átomos excepto el H tengan un octeto completo, es decir, en las que cada átomo tenga 8 electrones de valencia. Hay unas pocas estructuras de Lewis que rompen esta regla y tienen 10 o incluso 12 electrones de valencia alrededor del átomo central, creándose lo que se denomina un **capa de valencia expandida**. La descripción del enlace en estas estructuras es un área de activo interés para los químicos.

Las moléculas con capas de valencia expandidas suelen estar formadas por átomos no metálicos situados a partir del tercer período enlazados a átomos extremadamente electronegativos. Por ejemplo, el fósforo forma dos cloruros, PCl_3 y PCl_5. Se puede escribir una estructura de Lewis para el PCl_3 con la regla del octeto. El PCl_5 tiene cinco átomos de Cl unidos directamente al átomo central y la capa externa del átomo de P parece tener *diez* electrones. Se podría decir que la capa de valencia se ha expandido hasta 10 electrones. En la molécula de SF_6 la capa de valencia parece expandirse hasta 12.

Octeto normal | Capa de valencia expandida | Capa de valencia expandida

Las estructuras con capas de valencia expandidas se han utilizado también cuando proporcionan una estructura de Lewis mejor que con el estricto cumplimiento de la regla del octeto. Esto es lo que sucede en las siguientes estructuras para el ion sulfato:

Octeto normal | Capa de valencia expandida

La justificación para incluir la estructura de la capa de valencia expandida es que tiene menos cargas formales y también que experimentalmente se determinan longitudes de enlace azufre-oxígeno en el SO_4^{2-} y en el H_2SO_4 de acuerdo con esta idea. Los resultados experimentales para el H_2SO_4 se resumen en la estructura (10.23), e indican que el enlace S—O con un O como átomo central y un átomo de H unido a él, es más largo que el enlace S—O del átomo de O terminal.

154 pm 143 pm **(10.23)**

Los datos experimentales parecen apoyar la capa de valencia expandida en la estructura Lewis del ácido sulfúrico. La longitud de enlace S—O en el ion sulfato, 149 pm, es intermedia entre las dos longitudes de enlace S—O en el ácido sulfúrico, indicando una cierta participación de enlace doble. La estructura de la capa de valencia expandida apoya este carácter de doble enlace parcial, mientras que la estructura del octeto no lo hace. La mejor concordancia con las longitudes de enlace S—O observadas para el ion sulfato, la proporciona un híbrido de resonancia con importantes contribuciones de una serie de estructuras resonantes (10.24) basadas en la capa de valencia expandida.

(10.24)

El problema con las estructuras con capa de valencia expandida es explicar adónde van esos electrones extra. Esta expansión se ha justificado suponiendo que una vez llenadas las subcapas 3*s* y 3*p*, del átomo central (ocho electrones), los electrones extra pueden ir a la subcapa 3*d* vacía. Si suponemos que la diferencia de energía entre los niveles 3*p* y 3*d* no es muy grande, el esquema con expansión de la capa de valencia parece razonable. Pero, ¿es esta una suposición correcta? Existe controversia entre los científicos sobre el uso de orbitales 3d para servir de expansión de la capa de valencia*. Aunque estas

* L. Suidan *et al., J. Chem. Educ.*, **72**, 583 (1995); G. H. Purser, *J. Chem. Educ.*, **78**, 981 (2001).

cuestiones sin resolver sobre el concepto de capa de valencia expandida puedan parecerle preocupantes, lo importante es recordar que la regla del octeto sin modificar, funciona perfectamente para la mayoría de nuestras aplicaciones de las estructuras de Lewis. En la última sección del Capítulo 11 volveremos sobre otros temas controvertidos.

10.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

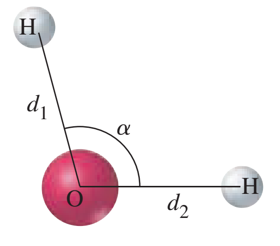
En la página 416, se razonaba que, gracias a la resonancia, los enlaces oxígeno-oxígeno del O_3 eran intermedios entre un enlace simple y un enlace doble, esto es, enlace 1,5. ¿Se puede esperar que los enlaces azufre-oxígeno en el SO_2 sean sencillos, dobles o 1,5? Justifique la respuesta, teniendo en cuenta la posibilidad del azufre de expandir la capa de valencia.

10.7 La forma de las moléculas

Cuando se escribe la estructura de Lewis para el agua parece que los átomos se disponen en línea recta.

$$\text{H}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$$

Sin embargo, experimentalmente se determina que la forma de la molécula no es lineal. La molécula es *angular* como se muestra en la Figura 10.9. ¿Tiene realmente importancia que la molécula de H_2O sea angular en vez de lineal? Naturalmente que sí. Como se verá en el Capítulo 12, la forma angular de las moléculas de agua ayuda a explicar que el agua sea un líquido y no un gas, a temperatura ambiente. En el Capítulo 13 se verá que también explica la capacidad del agua líquida para disolver tantas sustancias distintas.



▲ FIGURA 10.9
Forma geométrica de una molécula
Para establecer la forma de la molécula triatómica H_2O, es necesario determinar las distancias entre los núcleos de los átomos enlazados y los ángulos entre los enlaces adyacentes. En el H_2O las longitudes de los enlaces son $d_1 = d_2 = 95{,}8$ pm y el ángulo de enlace es $\alpha = 104{,}45°$.

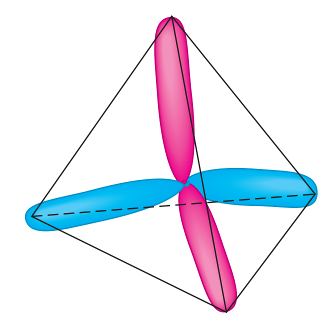
Lo que buscamos en esta sección es un modelo sencillo que nos permita establecer la forma aproximada de una molécula. Desafortunadamente, la teoría de Lewis no dice nada acerca de las formas de las moléculas, pero es un excelente punto de arranque. El paso siguiente consiste en utilizar un concepto basado en la repulsión entre los pares de electrones de valencia. Discutiremos este concepto después de definir algunos términos.

Se entiende por forma molecular la figura geométrica obtenida al unir los núcleos de los átomos enlazados mediante líneas rectas. La Figura 10.9 representa la molécula *triatómica* (tres átomos) de agua mediante un modelo de barras y bolas. Las bolas representan los tres átomos de la molécula y las líneas rectas (barras) los enlaces entre los átomos. En realidad los átomos de la molécula están en contacto entre sí, pero, para mayor claridad, se muestran solamente los centros de los átomos. Para tener una descripción completa de la forma de una molécula hace falta conocer no solo las longitudes de enlace, distancias entre los núcleos de los átomos enlazados, sino tambien los **ángulos de enlace**, ángulos entre líneas adyacentes que representan los enlaces. En esta sección se estudian los ángulos de enlace y en la Sección 10.8 las longitudes de enlace.

Una molécula diatómica tiene solamente un enlace y no hay ángulo de enlace. Como la forma geométrica definida por dos puntos es una línea recta, *todas las moléculas diatómicas son lineales*. Una molécula triatómica tiene dos enlaces y un ángulo de enlace. Si el ángulo de enlace es 180°, los tres átomos se disponen en una línea recta y la molécula es *lineal*. Para cualquier otro valor del ángulo de enlace, la molécula triatómica se dice que es *angular* o en *forma de V*. Algunas moléculas poliatómicas con más de tres átomos tienen formas planas o incluso lineales. Más frecuentemente, sin embargo, los centros de los átomos de estas moléculas definen una figura geométrica tridimensional.

Teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV)

La forma de una molécula se establece mediante experimentos o mediante un cálculo mecano-cuántico confirmado por experimentos. Los resultados de estos experimentos y cálculos están habitualmente de acuerdo con la **teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)**. La teoría RPECV se centra en los *pares* de electrones de la capa de *valencia* del átomo central de una estructura.



▲ FIGURA 10.10
Modelo de globos para la repulsión entre los pares electrónicos de la capa de valencia
Dos globos de forma alargada se separan en cuatro lóbulos si se los retuerce uniéndolos entre sí. Para minimizar las interferencias, los lóbulos se orientan según una disposición tetraédrica. (Un tetraedro regular tiene como caras cuatro triángulos equiláteros.) El comportamiento de los lóbulos es análogo al de los pares electrónicos de la capa de valencia.

Los pares de electrones se repelen entre sí, tanto si están en enlaces químicos (pares enlazantes) como si no están compartidos (pares solitarios). Los pares de electrones se disponen alrededor de un átomo con orientaciones que minimicen las repulsiones.

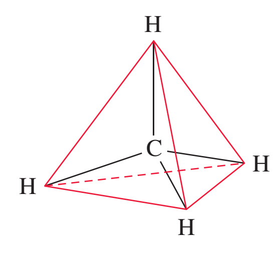
De estas orientaciones resultan las formas geométricas particulares de las moléculas.

Otro aspecto de la teoría RPECV es que no se centra exactamente en *pares* de electrones, sino en *grupos de electrones*. Un grupo de electrones puede ser un par, bien un par solitario o bien un par enlazante, pero también puede ser un único electrón desapareado sobre un átomo con un octeto incompleto, como en el NO. Un grupo puede ser también un enlace doble o triple entre dos átomos, de manera que el átomo de C de la molécula $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}C{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$ tienen *dos* grupos de electrones en su capa de valencia. Se considera que cada uno de los dos dobles enlaces con sus dos pares electrónicos es *un* solo grupo de electrones

Piense en la molécula de metano, CH_4, en la que el átomo central de C ha adquirido la configuración electrónica del Ne estableciendo enlaces covalentes con cuatro átomos de H.

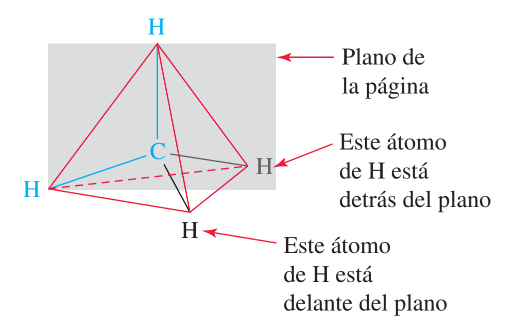
```
     H
     |
 H — C — H
     |
     H
```

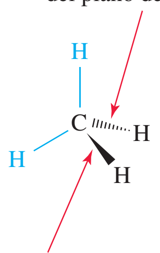
¿Qué orientación tomarán los cuatro grupos de electrones (pares enlazantes)? La analogía de los globos en la Figura 10.10 indica que las repulsiones entre grupos de electrones harán que estos se alejen entre sí lo más posible, hacia los vértices de un tetraedro que tenga el átomo de C en su centro. El método RPECV predice correctamente que el CH_4 es una molécula *tetraédrica*.



Una vez establecido que la molécula de metano, CH_4, es tetraédrica, surge la siguiente cuestión: ¿cómo podemos representar la forma tridimensional de una molécula en una hoja de papel? Al margen se muestra un diagrama en el que la molécula de metano está inscrita en un tetraedro (líneas rojas).

Se observa que los enlaces C—H apuntan hacia los vértices del tetraedro. Dos enlaces C—H cualesquiera definen un plano y en la figura a continuación se escogen dos enlaces C—H (en azul) cuyo plano descansa sobre la página donde está dibujado.





Cuando examinamos la figura anterior, puede verse que los otros dos enlaces C—H no caen sobre el plano de la página. Uno de los enlaces C—H queda por delante de la página (hacia nosotros) y el otro queda por detrás de la página (más lejos de nosotros). En la figura en el margen inferior se utiliza una cuña gruesa para representar el enlace que apunta hacia nosotros, y una cuña discontínua para representar el enlace que se aleja de nosotros.

El simbolismo de *líneas y cuñas* descrito se utiliza de forma rutinaria para representar estructuras tridimensionales de moléculas. El simbolismo se basa en el siguiente convenio:

- Se utilizan líneas continuas para representar los enlaces que quedan sobre el plano del papel.

- Se utilizan cuñas gruesas para representar los enlaces que quedan por delante del plano del papel, hacia el lector.
- Se utilizan cuñas discontinuas para representar los enlaces que quedan por detrás del plano del papel, alejándose del lector.

En el NH_3 y el H_2O, el átomo central está también rodeado de cuatro grupos de electrones, pero estas moléculas *no tienen* forma tetraédrica.

H—N(—H)—H y :O(—H)—H

Lo que sucede es que la teoría RPECV predice la distribución de los grupos de electrones y en estas moléculas los grupos de electrones están dispuestos tetraédricamente alrededor del átomo central. Sin embargo, la forma de una molécula está determinada por la posición de los núcleos atómicos. Para evitar confusiones, llamaremos a la distribución geométrica de los grupos de electrones **geometría de grupos de electrones** y a la distribución geométrica de los nucleos atómicos, factor determinante de la forma molecular, **geometría molecular**.

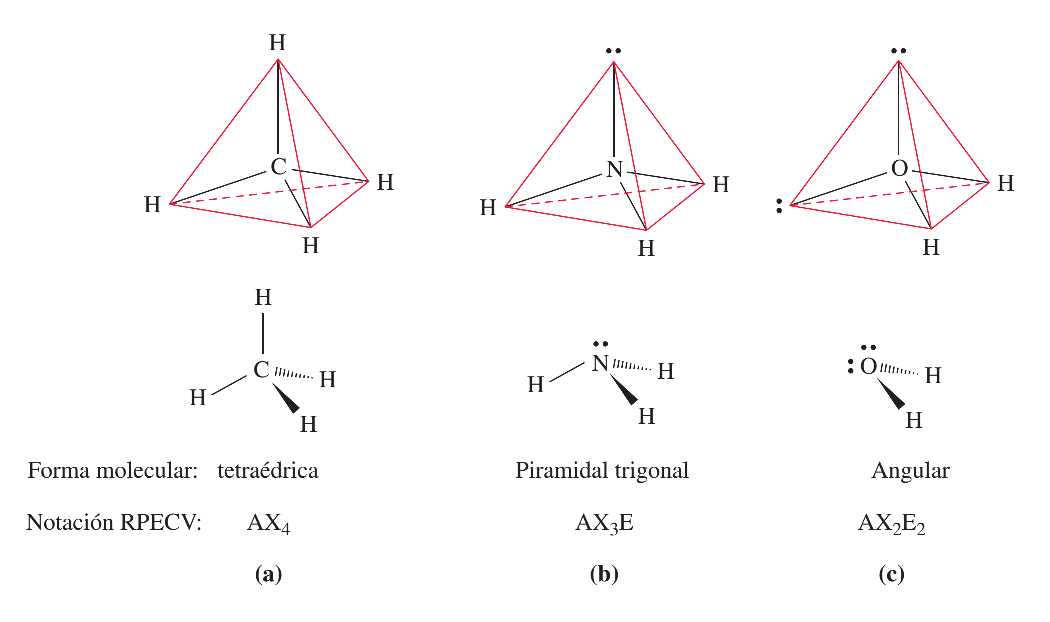
En la molécula de NH_3 solamente tres de los grupos de electrones son pares enlazantes, el cuarto grupo es un par solitario. Si se une el núcleo de N a los núcleos de H mediante líneas rectas se obtiene una pirámide (denominada *pirámide trigonal*). Esta pirámide tiene el átomo de N en su vértice y los tres átomos de H en su base. Se dice que la geometría de grupos de electrones es tetraédrica y la geometría molecular es piramidal trigonal.

En la molécula de H_2O solamente dos de los cuatro grupos de electrones son pares enlazantes y los otros dos son pares solitarios. La forma de la molécula se obtiene al unir los dos núcleos de H al núcleo de O mediante líneas rectas. Para el H_2O la geometría de grupos de electrones es tetraédrica y la geometría molecular es en forma de V o angular. En el diagrama a continuación, se representa la estructura de Lewis del agua de dos formas distintas.

:Ö: (H, H) y :Ö—H (H)

En el primer diagrama, que es como habitualmente se representa la estructura, todos los átomos descansan en el plano del papel. En el segundo diagrama, se utiliza la simbología de líneas y cuñas indicando que uno de los enlaces apunta hacia delante y el otro hacia atrás.

Las formas geométricas del CH_4, NH_3 y H_2O se resumen en la Figura 10.11. En la notación RPECV utilizada en la Figura 10.11, A es el átomo central, X es un átomo terminal



◀ FIGURA 10.11
Formas moleculares basadas en una geometría de grupo de electrones tetraédrica: CH_4, NH_3 y H_2O
Las tres moléculas tienen ordenacion tetraédrica de los grupos de electrones alrededor del átomo central. Pero la forma molecular (o geometría molecular) se establece según la posición de los átomos. Imagine que los pares de electrones solitarios son invisibles cuando piensa en las formas moleculares. En **(a)** no hay pares solitarios y el átomo de C se sitúa en el centro del tetraedro; la molécula es tetraédrica. En **(b)** el par de electrones solitario del átomo de N es invisible; el átomo de N queda en el vértice de una pirámide de base triangular; la molécula es piramidal trigonal. En **(c)** los átomos de O y H forman una V; la molécula de H_2O es una molécula angular.

o un grupo de átomos unidos al átomo central y E es un par solitario de electrones. Así, el símbolo AX_2E_2 significa que el átomo central A está enlazado a *dos* átomos o grupos (X) y tiene también *dos* pares de electrones solitarios (E). El H_2O es un ejemplo de molécula del tipo AX_2E_2.

Para una geometría de grupo de electrones tetraédrica cabe esperar ángulos de enlace de 109,5°, denominados ángulos de enlace *tetraédricos*. Si se miden los ángulos de enlace en la molécula de CH_4 se obtiene un valor de 109,5°. Los ángulos de enlace en el NH_3 y el H_2O son algo más pequeños: 107° para el ángulo del enlace H—N—H y 104,5° para el ángulo del enlace H—O—H. Estos valores inferiores a los ángulos de enlace tetraédricos pueden explicarse suponiendo que la nube de carga de los pares de electrones solitarios se extiende forzando a los electrones de los pares enlazantes a acercarse, con la consiguiente reducción de los ángulos de enlace.

La teoría RPECV es muy adecuada para los elementos del segundo período. El ángulo de enlace de 109,5° que predice para el H_2O se parece al valor experimental de 104,5°. Sin embargo, el valor de 109,5° que predice para el H_2S no concuerda con el valor experimental de 92°. Aunque la teoría RPECV no predice adecuadamente el ángulo en el H_2S, sí indica correctamente que la molécula es angular.

Posibles distribuciones de los grupos de electrones

En general, se encuentran situaciones en que los átomos centrales tienen dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos de electrones distribuidos a su alrededor.

Geometrías de grupos de electrones

- dos grupos de electrones: lineal
- tres grupos de electrones: trigonal plana
- cuatro grupos de electrones: tetraédrica
- cinco grupos de electrones: bipiramidal trigonal
- seis grupos de electrones: octaédrica

La Figura 10.12 muestra la analogía de los globos para estos casos. Los casos de cinco o seis grupos de electrones corresponden a moléculas con capas de valencia expandidas como el PCl_5 y el SF_6.

La geometría molecular y la geometría de grupos de electrones *solamente* coinciden cuando todos los grupos de electrones son pares enlazantes. Con la notación RPECV estas moléculas son del tipo AX_n (es decir, AX_2, AX_3, AX_4, etc.). Las fotografías de modelos de bolas y barras de la Tabla 10.1 ilustran los casos AX_n. Si uno o más de uno de los gru-

▶ FIGURA 10.12
Ilustración de algunas geometrías de grupo de electrones
Las geometrías de grupo de electrones representadas son trigonal plana (naranja), tetraédrica (gris), bipiramidal trigonal (rosa) y octaédrica (amarilla). Los átomos de los extremos de los globos no son importantes en este modelo y no se muestran.

TABLA 10.1 Geometría molecular en función de la geometría de los grupos de electrones

Número de grupos de electrones	Geometría de los grupos de electrones	Número de pares solitarios	Notación RPECV	Geometría molecular	Ángulos de enlace ideales	Ejemplo
2	lineal	0	AX_2	(lineal)	180°	$BeCl_2$
3	trigonal plana	0	AX_3	(trigonal plana)	120°	BF_3
	trigonal plana	1	AX_2E	(angular)	120°	SO_2[a]
4	tetraédrica	0	AX_4	(tetraédrica)	109,5°	CH_4
	tetraédrica	1	AX_3E	(piramidal trigonal)	109,5°	NH_3
	tetraédrica	2	AX_2E_2	(angular)	109,5°	OH_2
5	bipiramidal trigonal	0	AX_5	(bipiramidal trigonal)	90°, 120°	PCl_5

(continúa)

TABLA 10.1 *(Continuación)*

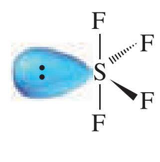
Número de grupos de electrones	Geometría de los grupos de electrones	Número de pares solitarios	Notación RPECV	Geometría molecular	Ángulos de enlace ideales	Ejemplo
				(balancín)	90°, 120°	SF_4
	bipiramidal trigonal	2	AX_3E_2	(en T)	90°	ClF_3
	bipiramidal trigonal	3	AX_2E_3	(lineal)	180°	XeF_2
6	octaédrica	0	AX_6	(octaédrica)	90°	SF_6
	octaédrica	1	AX_5E	(piramidal cuadrada)	90°	BrF_5
	octaédrica	2	AX_4E_2	(plano cuadrada)	90°	XeF_4

[a]Para una discusión de la estructura del SO_2, veáse la página 428.
[b]Para una discusión sobre la posición de los electrones de par solitario en esta estructura veáse la página 427.

pos de electrones son pares solitarios, la geometría molecular es distinta de la geometría de grupos de electrones, aunque se obtenga a partir de ella. En la Tabla 10.1 se resume la relación entre ambas geometrías. Para entender todos los casos de la Tabla 10.1 se necesitan dos conceptos más.

- *Cuánto más se fuerce a acercarse entre sí dos grupos de electrones, mayor será la repulsión entre ellos*. La repulsión entre dos grupos de electrones es mucho mayor para un ángulo de 90° que para 120° o 180°.
- *Los pares de electrones solitarios se extienden más que los pares de electrones enlazantes*. Debido a ello, la repulsión entre dos pares solitarios es mayor que, por ejemplo, entre dos pares enlazantes. El orden de mayor a menor de las fuerzas repulsivas es:

par solitario-par solitario > par solitario-par enlazante > par enlazante-par enlazante



Considere el SF_4 (con la notación RPECV, AX_4E). En el margen se muestran las dos posibilidades para el par solitario de electrones, pero solo una es correcta. La estructura correcta (estructura superior) tiene un par solitario en el plano central de una bipirámide.

EJEMPLO 10.10 Predicción de una forma geométrica a partir de la teoría RPECV

Prediga la geometría molecular del anión poliatómico ICl_4^-.

Planteamiento

Utilice las cuatro etapas que se acaban de explicar.

Resolución

Etapa 1. Escriba la estructura de Lewis. El número de electrones de valencia es:

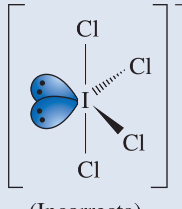
Del I		Del Cl		Para obtener la carga −1	
(1×7)	+	(4×7)	+	1	= 36

Se necesitan 32 electrones para unir los 4 átomos de Cl al átomo central de I y proporcionar octetos para todos los átomos. Para tener en cuenta los 36 electrones de valencia hace falta situar cuatro electrones *adicionales* como pares solitarios alrededor del átomo de I, es decir, nos vemos forzados a expandir la capa de valencia del átomo I para acomodar todos los electrones necesarios en la estructura de Lewis.

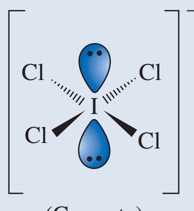
Etapa 2. Hay seis grupos de electrones alrededor del átomo de I, cuatro pares *enlazantes* y dos pares *solitarios*.

Etapa 3. La geometría de grupos de electrones, es decir, la orientación de los seis grupos de electrones es *octaédrica*.

Etapa 4. El anión ICl_4^- es del tipo AX_4E_2 y según la Tabla 10.1 le corresponde a una geometría molecular (plano cuadrada).



(Incorrecta)



(Correcta)

▲ FIGURA 10.13
Ilustración del Ejemplo 10.10
La estructura del ICl_4^- observada es la estructura plano cuadrada. El átomo de I tiene una carga formal, −1 (no se muestra en las estructuras).

Conclusión

La Figura 10.13 muestra dos posibilidades para distribuir los pares enlazantes y solitarios en el ICl_4^-. La estructura plano cuadrada es correcta porque la interacción par solitario-par solitario tiene un ángulo de 180°. En la estructura incorrecta el ángulo es de 90° y ello causa una gran repulsión.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga la geometría molecular del tricloruro de nitrógeno.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga la geometría molecular del cloruro de fosforilo, $POCl_3$, importante producto químico utilizado en la fabricación de aditivos de gasolina, fluidos hidraúlicos y retardadores de llama.

RECUERDE
que es necesario expandir la capa de valencia cuando hay que situar más de ocho electrones alrededor del átomo central de una estructura de Lewis. Esto conduce a estructuras con cinco o seis grupos de electrones. En los demás casos, al aplicar la teoría RPECV, las estructuras de Lewis basadas en el octeto son plenamente satisfactorias.

Debido a ello el ángulo para *dos* de las interacciones par solitario-par enlazante es 90°. En la estructura incorrecta (estructura inferior) el par solitario de electrones está en la parte inferior de la bipirámide y *tres* de las interacciones par solitario-par enlazante tienen un ángulo 90°. Esta disposición es menos favorable.

Aplicación de la teoría RPECV

Utilice la siguiente estrategia en cuatro etapas para predecir las formas de las moléculas.

1. Escriba una estructura de Lewis aceptable para la especie (molécula o ion poliatómico).
2. Determine el número de grupos de electrones que hay alrededor del átomo central y establezca si son grupos *enlazantes* o pares *solitarios*.
3. Establezca la geometría de grupos de electrones alrededor del átomo central: lineal, trigonal plana, tetraédrica, bipiramidal trigonal u octaédrica.
4. Determine la geometría molecular teniendo en cuenta las posiciones de los átomos directamente unidos al átomo central (*véase* la Tabla 10.1).

10.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Los iones ICl_2^- y ICl_2^+ difieren solo en dos electrones ¿Podría esperarse que tengan la misma forma geométrica? Justifique la respuesta.

Estructuras con enlaces covalentes múltiples

En un enlace covalente múltiple, todos los electrones del enlace están confinados en la región comprendida entre los átomos enlazados y su conjunto constituye un grupo de electrones. Comprobemos este concepto con la predicción de la estructura del dióxido de azufre. El S es el átomo central y el número total de electrones de valencia es $3 \times 6 = 18$. La estructura de Lewis es un híbrido de resonancia al que contribuyen las tres estructuras siguientes:

$$:\ddot{O}=\ddot{S}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{S}^{(+1)}-:\ddot{O}:^{(-1)} \longleftrightarrow {}^{(-1)}:\ddot{O}:-\ddot{S}^{(+1)}=\ddot{O}:$$

Como los electrones del doble enlace covalente se cuentan como un solo grupo, la geometría de los grupos de electrones alrededor del átomo central de S es de tres de *tres* grupos de electrones, es decir, *trigonal plana*. De los tres grupos de electrones, dos son grupos enlazantes y el otro es un par solitario. Este es el caso AX_2E (*veáse* la Tabla 10.1). La molécula es *angular* con un ángulo de enlace de 120°. (El ángulo de enlace observado para el SO_2 es 119°.)

EJEMPLO 10.11 Predicción de la forma de una molécula con un enlace covalente múltiple a partir de la teoría RPECV

Prediga la geometría molecular del formaldehído, H_2CO, compuesto utilizado para preparar polímeros como las resinas de melamina. La estructura de Lewis de la molécula H_2CO se muestra al margen.

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ :\ddot{O}: \end{array}$$

Planteamiento

En la estructura de Lewis vemos que el enlace carbono-oxígeno es un doble enlace. En las moléculas con dobles o triples enlaces, se trata al doble o triple enlace como un solo grupo de electrones.

Resolución

Hay tres grupos de electrones alrededor del átomo de C, dos grupos en los enlaces simples carbono-hidrógeno y el tercero en el enlace doble carbono-oxígeno. La geometría de grupos de electrones para tres grupos de electrones es *trigonal*

plana. Como todos los grupos de electrones participan en enlaces, la notación RPECV para esta molécula es AX_3. La geometría molecular es también trigonal plana.

Conclusión

Como la geometría es trigonal plana, podemos esperar que el ángulo de enlace entre los dos enlaces C—H sea próximo a 120°.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga la forma de la molécula COS.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El óxido nitroso, N_2O, es el gas denominado vulgarmente gas hilarante, utilizado como analgésico en odontología. Prediga la forma de la molécula de N_2O.

Moléculas con más de un átomo central

Aunque muchas de las estructuras que nos interesan tienen solamente un único átomo central, la teoría RPECV puede aplicarse a moléculas y aniones poliatómicos con más de un átomo central. En estos casos hay que establecer la distribución geométrica de átomos terminales alrededor de *cada* átomo central y después combinar los resultados en una única descripción de la forma molecular. Este esquema se utiliza en el Ejemplo 10.12.

EJEMPLO 10.12 Aplicación de la teoría RPECV a una molécula con más de un átomo central

El isocianato de metilo, CH_3NCO, se utiliza para preparar insecticidas como el carbarilo (Sevin). En la molécula de CH_3NCO, los tres átomos de H y el átomo de O son átomos terminales y los dos átomos de C y el átomo de N son átomos centrales. Dibuje la estructura de esta molécula, utilizando la simbología de líneas y cuñas, e indique los ángulos de enlace.

Planteamiento

Dibujemos primero la estructura de Lewis que sea aceptable. Después determinamos la geometría de los grupos de electrones alrededor de cada átomo y estimamos los ángulos entre pares de enlaces.

Resolución

El número de electrones de valencia en la estructura es:

Del C		Del N		Del O		Del H
(2×4)	+	(1×5)	+	(1×6)	+	$(3 \times 1) = 22$

Al dibujar el esqueleto estructural y asignar los electrones de valencia, se obtiene en primer lugar una estructura con octetos incompletos. Desplazando los electrones que se indican a continuación, se consigue que cada átomo tenga un octeto.

El átomo de C de la izquierda tiene cuatro grupos de electrones a su alrededor, todos ellos pares enlazantes. La forma de este extremo de la molécula es *tetraédrica*. El átomo de C de la derecha interviene en dos enlaces dobles y se considera que tiene dos grupos de electrones a su alrededor. Esta distribución es *lineal*. El átomo de N tiene una distribución de tres grupos de electrones con una geometría *trigonal plana*. El ángulo del enlace C—N—C debería ser aproximadamente 120°.

Conclusión

La estrategia anterior se puede aplicar a moléculas de diferente complejidad.

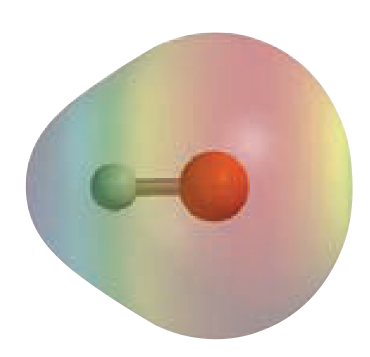
(continúa)

EJEMPLO PRÁCTICO A: Dibuje un esquema de la molécula de metanol, CH_3OH, utilizando la simbología de líneas y cuñas. Indique los ángulos de enlace de esta molécula.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La glicina es un aminoácido de fórmula H_2NCH_2COOH. Haga un esquema de la molécula de glicina, utilizando la simbología de líneas y cuñas e indique los ángulos de enlace.

10.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El isocianato de metilo, CH_3NCO, se puede representar como un híbrido de tres estructuras de Lewis. La estructura más satisfactoria es la dada en el Ejemplo 10.12. Dibuje las otras dos estructuras. Según la distribución de cargas formales, ¿cuál es la estructura menos satisfactoria?



Forma molecular y momentos dipolares

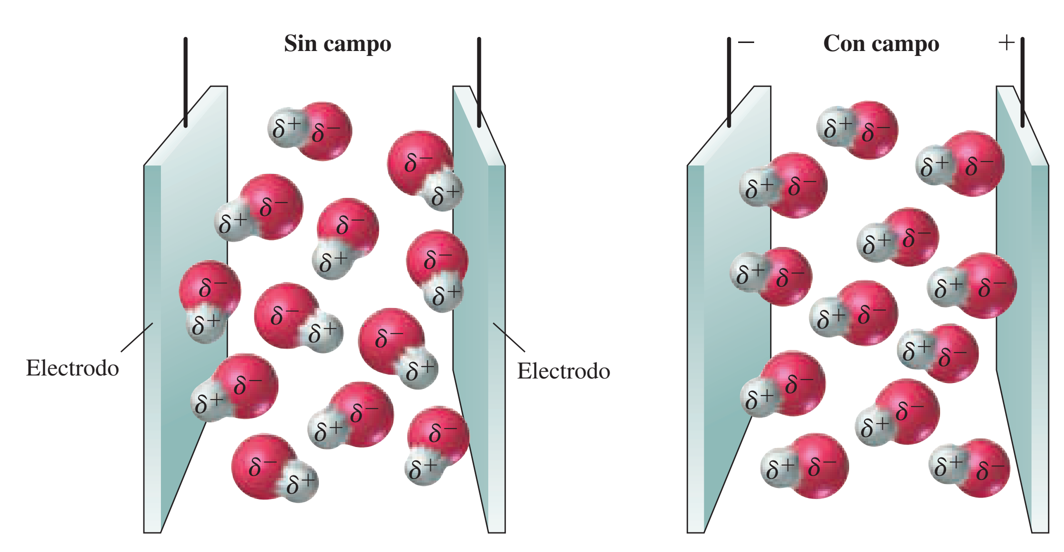
Recordemos algunas cosas que hemos aprendido sobre los enlaces covalentes polares de la Sección 10.3. En la molécula de HCl, el átomo de Cl es más electronegativo que el átomo de H. Los electrones están desplazados hacia el átomo de Cl, como puede verse en el mapa de potencial electrostático del margen. La molécula de HCl es una **molécula polar**. En la representación que se muestra a continuación se utiliza una flecha con su comienzo cruzado **(⟷)** señalando al átomo que atrae los electrones con más fuerza.

$$^{\delta+}\text{H} \longrightarrow \text{CL}^{\delta-}$$

La magnitud del desplazamiento de la carga en un enlace covalente polar viene dada por el **momento dipolar,** μ**.** El momento dipolar es el producto de una carga parcial (δ) y una distancia (d).

$$\mu = \delta \times d \qquad \textbf{(10.25)}$$

Si el producto, $\delta \times d$, tiene un valor de $3{,}34 \times 10^{-30}$ culombios · metro (C·m), el momento dipolar, μ, tiene un valor llamado 1 *debye*, D. En la Figura 10.14 se ilustra un método experimental de determinación de momentos dipolares basado en el comportamiento de las moléculas polares en un campo eléctrico.



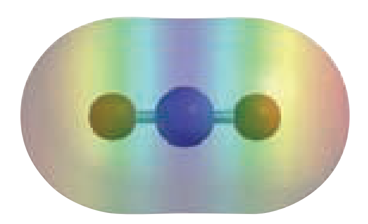
▲ FIGURA 10.14
Moléculas polares en un campo eléctrico
El dispositivo mostrado es un condensador eléctrico. Está formado por un par de electrodos separados por un medio dieléctrico, que no conduce la electricidad pero que está formado por moléculas polares. **(a)** En ausencia de campo las moléculas se orientan al azar. **(b)** Bajo la acción del campo, las moléculas polares se orientan respecto al campo existente entre las placas cargadas de modo que sus extremos negativos se dirigen hacia la placa positiva y viceversa.

Como se vió en la página 402, la polaridad del enlace H—Cl implica un desplazamiento de la densidad de carga hacia el átomo de Cl y una separación de los centros de carga positiva y negativa. Suponga que en su lugar pensamos en una transferencia equivalente de una *fracción* de la carga del electrón del átomo de H al átomo de Cl a través de toda la distancia internuclear. Determinemos la magnitud de esta carga parcial, δ. Para hacer esto se necesita el valor observado del momento dipolar, 1,03 D; la longitud del enlace H—Cl, 127,4 pm y la Ecuación (10.25) escrita en la forma:

$$\delta = \frac{\mu}{d} = \frac{1{,}03\ \text{D} \times 3{,}34 \times 10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m/D}}{127{,}4 \times 10^{-12}\ \text{m}} = 2{,}70 \times 10^{-20}\ \text{C}$$

Esta carga es aproximadamente el 17 por ciento de la carga de un electrón ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C) e indica que el HCl es aproximadamente 17 por ciento iónico. Esta estimación del carácter iónico porcentual del enlace H—Cl está de acuerdo con el valor del 20 por ciento obtenido a partir de diferencias de electronegatividades (recuerde el Ejemplo 10.4).

CO_2. La molécula de dióxido de carbono *es no polar*. Para entender esta observación, hace falta distinguir entre el desplazamiento de la densidad de carga electrónica en un determinado enlace y en la molécula como un todo. La diferencia de electronegatividad entre el C y el O produce un desplazamiento de la densidad de carga electrónica hacia el átomo de O en los enlaces carbono-oxígeno y da lugar a un *momento de enlace*. Sin embargo, como los dos momentos de enlace son iguales en magnitud y dirección y de sentido opuesto, se cancelan entre sí y dan una *resultante* nula del momento dipolar para la molécula. La simetría en la densidad de carga electrónica se ve muy claramente en el mapa de potencial electrostático que se reproduce en el margen.



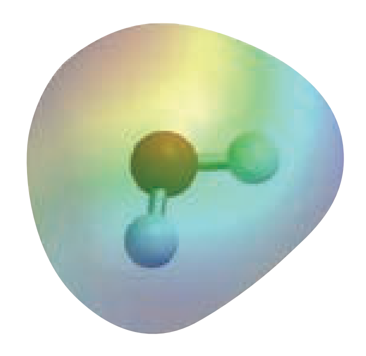
▲ Mapa de potencial electrostático del dióxido de carbono

O—C—O $\quad \mu = 0$

La no polaridad del CO_2 es la evidencia experimental del alineamiento de los tres átomos de la molécula en el orden O—C—O. Naturalmente, se puede predecir que el CO_2 es una molécula lineal mediante la teoría RPECV, basándose en la estructura de Lewis

:Ö=C=Ö:

H_2O. La molécula de agua es *polar*. Tiene momentos de enlace debido a la diferente electronegatividad del H y el O. Los momentos de enlace se combinan para dar un momento dipolar resultante de 1,84 D. El mapa de potencial electrostático del agua nos da la evidencia visual del momento dipolar de la molécula de agua. La molécula no puede ser lineal porque esto traería consigo una cancelación de los momentos de enlace al igual que para el CO_2. Mediante la teoría RPECV se predice que la molécula de H_2O es angular y la observación de que es una molécula polar simplemente confirma esta predicción.



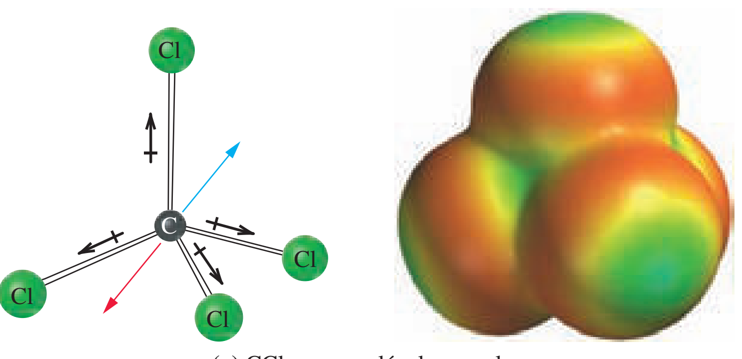
▲ Mapa de potencial electrostático del agua

O, H, H, 104°

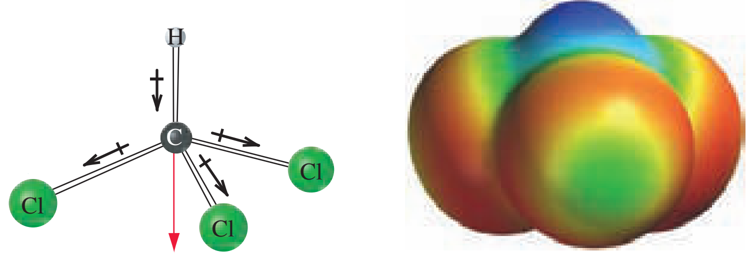
CCl_4. La molécula de tetracloruro de carbono es *no polar*. Debido a la diferencia de electronegatividades entre el Cl y el C, se predice un momento de enlace para el enlace C—Cl. El valor *nulo* del momento dipolar resultante significa que los momentos de enlace deben estar orientados de tal manera que se cancelan. La geometría molecular tetraédrica del CCl_4 proporciona una distribución simétrica de los momentos de enlace que conduce a esta cancelación, como se muestra en la Figura 10.15a. ¿Se da cuenta de que si se reemplazase uno de los átomos de Cl por un átomo con una electronegatividad distinta como el de H la molécula resultante sería polar? La molécula de $CHCl_3$ tiene una resultante no nula del momento dipolar (*veáse* la Figura 10.15b).

RECUERDE

que para distinguir entre las geometrías moleculares tetraédrica y plano cuadrada no basta la carencia de momento dipolar, sino que son necesarios otros datos experimentales como los de difracción de rayos X.



(a) CCl_4: una molécula no polar



(b) $CHCl_3$: una molécula polar

▶ FIGURA 10.15
Formas moleculares y momentos dipolares
(a) La resultante de dos de los momentos de enlace C—Cl es la flecha roja y la resultante de los otros dos es la flecha azul. Estas dos flechas tienen sentidos opuestos y se cancelan; la molécula de CCl_4 es no polar. La distribución de cargas en el CCl_4 se ve claramente en el mapa de potencial electrostático. **(b)** Los momentos de enlace individuales se combinan dando un momento dipolar resultante (flecha roja) de 1,04 D. El mapa de potencial electrostático indica que el átomo de hidrógeno tiene una carga parcial positiva.

EJEMPLO 10.13 Relación entre las formas geométricas y los momentos dipolares resultantes de las moléculas

¿Cuál de las siguientes moléculas será polar? Cl_2, ICl, BF_3, NO, SO_2?

Planteamiento

Utilizaremos los métodos anteriormente descritos para determinar la forma de la molécula, y después deliberar sobre los posibles momentos de enlace y si producen o no un momento dipolar permanente.

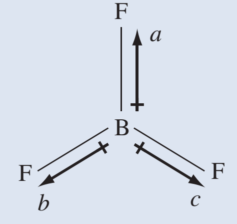
Resolución

Polar: ICl, NO, SO_2. El ICl y el NO son moléculas diatómicas con una diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados. El SO_2 es una molécula angular con una diferencia de electronegatividad entre los átomos de S y O.

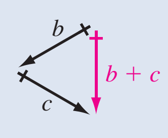
No polar: Cl_2 y BF_3. El Cl_2 es una molécula diatómica con átomos idénticos, por consiguiente no hay diferencia de electronegatividad. Para el BF_3, *veáse* la Tabla 10.1. El BF_3 es una molécula simétrica plana (ángulos de enlace de 120°). Los momentos de los enlaces B—F se cancelan entre sí.

Conclusión

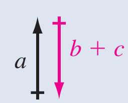
Los momentos de enlace son magnitudes vectoriales. Cuando se suman, debemos sumarlos como vectores, como se ilustra a continuación.



Los momentos del enlace se nombran *a*, *b*, *c*.



La suma de *b* y *c* forma el vector suma *b* + *c*.



El vector suma de *a* y *b* + *c* es un vector nulo (no hay dipolo)

EJEMPLO PRÁCTICO A: Solamente una de las siguientes moléculas es polar: SF_6, H_2O_2, C_2H_4. Diga de cuál se trata y por qué es polar.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Solamente una de las siguientes moléculas *es no polar*: Cl_3CCH_3, PCl_5, CH_2Cl_2, NH_3. Diga de cuál se trata y por qué es no polar.

10.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La molécula de NH_3 tiene un momento dipolar $\mu = 1{,}47$ D, mientras que la molécula similar de NF_3 tiene $\mu = 0{,}24$ D. ¿Por qué supone que son tan diferentes estos valores? (*Sugerencia:* ¿Cuál es el efecto del par de electrones solitarios sobre el átomo de N?)

10.8 Orden de enlace y longitud de enlace

El término **orden de enlace** describe si un enlace covalente es *simple* (orden de enlace = 1), *doble* (orden de enlace = 2) o *triple* (orden de enlace = 3). Piense que los electrones son una especie de «pegamento» que une a los átomos por enlaces covalentes. Cuanto mayor sea el orden de enlace, es decir, cuantos más electrones haya (más pegamento), con más fuerza se unen los átomos, el uno con el otro .

La **longitud de enlace** es la distancia entre los centros de los dos átomos unidos por un enlace covalente. Un enlace doble es más corto que uno simple y el triple es aún más corto. Esta relación puede verse claramente en la Tabla 10.2 comparando las tres diferentes longitudes de enlace para el enlace nitrógeno-nitrógeno. Por ejemplo, la longitud medida del enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2 (un enlace triple) es 109,8 pm, mientras que la longitud del enlace nitrógeno-nitrógeno en la hidracina, $H_2N—NH_2$, (un enlace simple) es 147 pm.

Quizá pueda entender mejor ahora el significado del radio covalente, introducido en la Sección 9.3. El radio covalente simple es la mitad de la distancia entre los centros de átomos idénticos unidos por un enlace covalente *sencillo*. Así, el radio covalente simple del cloro en la Figura 9.9 (99 pm) es la mitad de la longitud de enlace que aparece en la Tabla 10.2, es decir, $\frac{1}{2} \times 199$ pm. Además, como primera aproximación,

la longitud del enlace covalente entre dos átomos puede obtenerse sumando los radios covalentes de los dos átomos.

Algunas de estas ideas sobre la longitud de enlace se aplican en el Ejemplo 10.14.

TABLA 10.2 Longitudes de enlace medias[a]

Enlace	Longitud de enlace, pm	Enlace	Longitud de enlace, pm	Enlace	Longitud de enlace, pm
H—H	74,14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109,8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91,7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127,4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141,4	C=O	120	F—F	143
H—I	160,9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

[a]La mayor parte de los valores (C—H, N—H, etc.) son promedios de las longitudes que tiene un determinado enlace para varias especies y pueden variar unos pocos picometros. Cuando existe una molécula diatómica, el valor que se da es la longitud real del enlace en esa molécula (H_2, N_2, HF,…) valor que se conoce con más precisión.

EJEMPLO 10.14 Estimación de las longitudes de enlace

Estime lo más correctamente posible las siguientes longitudes de enlace: **(a)** enlaces nitrógeno-hidrógeno en el NH_3; **(b)** enlace bromo-cloro en el BrCl.

Planteamiento

Si una determinada longitud de enlace, A—B, no aparece en la tabla, miramos las longitudes de A—A y B—B. La longitud del enlace A—B puede estimarse como la mitad de la longitud A—A más la mitad de la longitud B—B.

Resolución

(a) La estructura de Lewis del amoníaco dada en la página 400 indica que los enlaces nitrógeno-hidrógeno son enlaces simples. El valor que se da en la Tabla 10.2 para el enlace N—H es 100 pm, así que este es el valor que estimaríamos. (El valor observado para el enlace N—H en el NH_3 es 101,7 pm.)

(b) No encontramos la longitud de enlace bromo-cloro en la Tabla 10.2. Necesitamos calcular una longitud de enlace aproximada utilizando la relación entre la longitud de enlace y el radio covalente. El BrCl tiene un enlace Br—Cl *simple* (imagine simplemente que sustituye un átomo Cl por un átomo Br en la estructura (10.4)). La longitud del enlace Br—Cl es la mitad de la longitud de enlace Cl—Cl, *más* la mitad de la longitud de enlace Br—Br: $\left(\frac{1}{2} \times 199\text{ pm}\right) + \left(\frac{1}{2} \times 228\text{ pm}\right) = 214\text{ pm}$. (La longitud de enlace observada es 213,8 pm).

Conclusión

Los datos de la Tabla 10.2 pueden usarse para estimar las longitudes de enlace de muchas moléculas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Estime las longitudes de enlace de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-bromo en el CH_3Br.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La longitud del enlace carbono-nitrógeno es 115 pm en el ion tiocianato, SCN^-. Escriba una estructura de Lewis aceptable para este ion y describa su forma geométrica.

Hay una situación interesante cuando una molécula presenta resonancia. En estas moléculas puede haber órdenes de enlace fraccionarios. Consideremos el anión carbonato, CO_3^{2-}, que tiene la estructura:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ | \\ C \\ :\ddot{O}\!-\ \ =\ddot{O} \end{array}\right]^{2-} \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ | \\ C \\ \ddot{O}=\ \ -:\ddot{O}: \end{array}\right]^{2-} \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} :O: \\ \| \\ C \\ :\ddot{O}-\ \ -\ddot{O}: \end{array}\right]^{2-}$$

Cada forma resonante tiene un doble enlace y dos simples. Como la estructura real del anión carbonato es un promedio de las tres estructuras, el orden de enlace promedio es $\frac{1}{3}(1 + 1 + 2) = 1\frac{1}{3}$. La longitud del enlace C—O en el anión carbonato es 129 pm, que es un valor intermedio entre el enlace simple C—O (143 pm) y el enlace doble C═O (120 pm), como cabe esperar para un orden de enlace fraccionario.

10.11 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Los iones NO_2^- y NO_2^+ tienen los mismos átomos ¿Cómo podría esperarse que fueran las distancias del enlace nitrógeno-oxígeno en estos iones?

10.9 Energías de enlace

Para establecer si una estructura de Lewis es adecuada además de las longitudes de enlace se pueden utilizar las energías de enlace. La energía, la longitud y el orden de enlace están relacionadas entre sí, de manera que a mayor orden de enlace, menor es la longitud del enlace entre dos átomos y mayor es la energía del enlace.

Al unirse los átomos aislados formándose un enlace covalente se *libera* energía y para separar los átomos unidos por enlaces covalentes se debe *absorber* energía. La **energía de disociación del enlace,** *D*, es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces covalentes en una especie *gaseosa*. Las unidades SI son kilojulios por mol de enlaces (kJ/mol).

Se puede pensar en la energía de disociación del enlace como una variación de entalpía o un calor de reacción, de las estudiadas en el Capítulo 7. Por ejemplo,

Ruptura de enlace: $H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \qquad \Delta H = D(H{-}H) = +435{,}93\ kJ/mol$

Formaciónde enlace: $2\,H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H = -D(H{-}H) = -435{,}93\ kJ/mol$

No es difícil imaginarse el significado de la energía de enlace para una molécula diatómica porque solamente hay un enlace en la molécula. Tampoco es difícil darse cuenta que la energía de disociación del enlace para una molécula diatómica puede expresarse con bastante precisión, como en el caso del $H_2(g)$. La situación es diferente para una molécula poliatómica (Figura 10.16). La energía necesaria para disociar un mol de átomos rompiendo un enlace O—H en cada molécula de H_2O

$$H{-}OH(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H = D(H{-}OH) = +498{,}7\ kJ/mol$$

es distinta de la energía necesaria para disociar un mol de átomos H rompiendo los enlaces en el OH(g).

$$O{-}H(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H = D(O{-}H) = +428{,}0\ kJ/mol$$

Los dos enlaces O—H del H_2O son idénticos; por consiguiente deben tener energías idénticas. Esta energía, que podemos llamar energía del enlace O—H en el H_2O, es el *promedio* de los dos valores que se acaban de dar: 463,4 kJ/mol. La energía del enlace O—H en otras moléculas que tienen el grupo OH será algo distinta de la de H—O—H. Por ejemplo, en el metanol, CH_3OH, la energía de disociación del enlace O—H, que podemos representar como $D(H{-}OCH_3)$, es 436,8 kJ/mol. Las energías de enlace (*veáse* la Tabla 10.3) se suelen calcular como *valores promedio*. Una **energía de enlace promedio** es el valor medio de las energías de disociación del enlace de varias especies distintas que tienen determinado enlace. Es de comprender que las energías de enlace promedio no pueden establecerse con tanta precisión como las energías de disociación de enlace específicas.

Como puede verse en la Tabla 10.3, los enlaces dobles tienen energías de enlace más altas que los enlaces simples entre los mismos átomos, pero las energías de enlace *no* llegan a duplicar sus valores. Los enlaces triples son todavía más fuertes, pero los va-

435,93 kJ/mol

H—H

498,7 kJ/mol

H—O—H

428,0 kJ/mol

O—H

▲ FIGURA 10.16
Comparación de las energías de enlace
Hace falta la misma cantidad de energía, 435,93 kJ/mol, para romper todos los enlaces H—H. En el H_2O, hace falta más energía para romper el primer enlace (498,7 kJ/mol), que para romper el segundo (428,0 kJ/mol). El enlace roto en segundo lugar es el del radical OH. La energía del enlace O—H en el H_2O es la media de los dos valores: 463,4 kJ/mol.

TABLA 10.3 Energías de enlace promedio[a]

Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C═C	611	N═N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C═N	615	N═O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O═O	498
H—Br	364	C═O	736[b]	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

[a]Aunque todos los datos se dan aproximadamente con la misma precisión (tres cifras significativas), algunos valores se conocen con más precisión. Concretamente, los valores de las moléculas diatómicas: H_2, HF, HCl, HBr, HI, N_2 (N≡N), O_2 (O═O), F_2, Cl_2, Br_2 y I_2 no son realmente energías de enlace promedio sino energías de disociación del enlace.
[b]El valor para los enlaces C═O en el CO_2 es 799 kJ/mol.

RECUERDE

que las energías de enlace se tabulan para moléculas aisladas en estado gaseoso y no son aplicables para moléculas en contacto próximo como las de líquidos y sólidos.

lores de sus energías de enlace *no* llegan a triplicar los de los enlaces simples entre los mismos átomos. Esta observación acerca del orden y la energía de enlace nos parecerá muy razonable cuando se describan los enlaces múltiples de manera más completa en el próximo capítulo.

Las energías de enlace tienen también aplicaciones interesantes en termoquímica. Para una reacción entre *gases*, piense en el proceso

$$\text{reactivos gaseosos} \longrightarrow \text{átomos gaseosos} \longrightarrow \text{productos gaseosos}$$

En este proceso hipotético, primero se rompen todos los enlaces de las moléculas de reactivo y se forman átomos gaseosos. La variación de energía de esta etapa es ΔH (ruptura del enlace) = ΣEE (reactivos), donde el símbolo EE significa energía de enlace. A continuación, se permite que los átomos gaseosos se recombinen dando las moléculas de producto. En esta etapa se forman los enlaces y la variación de entalpía es ΔH (formación del enlace) = −ΣEE (productos). La variación de entalpía de la reacción es entonces

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H\,(\text{ruptura del enlace}) + \Delta H\,(\text{formación del enlace}) \\ &\approx \Sigma\text{EE}\,(\text{reactivos}) - \Sigma\text{EE}\,(\text{productos})\end{aligned} \qquad \textbf{(10.26)}$$

RECUERDE

que en la Ecuación (10.26), la diferencia es reactivos menos productos y no productos menos reactivos.

El símbolo aproximadamente igual (≈) en la expresión (10.26) significa que es probable que algunas de las energías de enlace utilizadas sean energías de enlace *promedio* en vez de energías de enlace verdaderas. Además se cancelan muchos términos porque aparecen los mismos tipos de enlaces en los reactivos y en los productos. Podemos basar el cálculo de ΔH justamente en el número y tipos de enlaces *netos* que se rompen y se forman, como se ilustra en el Ejemplo 10.15.

EJEMPLO 10.15 Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de las energías de enlace

La reacción entre el metano (CH_4) y el cloro produce una mezcla de productos llamados clorometanos. Uno de ellos es el monoclorometano, CH_3Cl, que se utiliza en la preparación de siliconas. Calcule ΔH para la reacción

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$

Planteamiento

Para ver los enlaces que se rompen y se forman es conveniente escribir las fórmulas estructurales (o estructuras de Lewis) como las de la Figura 10.17. Al aplicar literalmente la expresión (10.26) se romperían *cuatro* enlaces C—H y *un* enlace Cl—Cl y se formarían *tres* enlaces C—H, *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl. Sin embargo, la variación *neta* es la ruptura de *un* enlace C—H y *un* enlace Cl—Cl, seguida por la formación de *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl.

414 kJ/mol 243 kJ/mol −339 kJ/mol −431 kJ/mol

$$\text{H—}\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—H} + \text{Cl—Cl} \longrightarrow \text{H—}\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—Cl} + \text{H—Cl}$$

▲ FIGURA 10.17
Ruptura y formación de enlaces netos en una reacción química
Los enlaces que se rompen se señalan en rojo y los enlaces que se forman se señalan en azul. Los otros enlaces que no se modifican están en negro. El cambio neto es la ruptura de *un* enlace C—H y *un* enlace Cl—Cl y la formación de *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl.

Resolución

ΔH para la ruptura neta de enlaces:	1 mol C—H enlaces	+414 kJ
	1 mol Cl—Cl enlaces	+243 kJ
	suma:	+657 kJ
ΔH para la formación neta de enlaces:	1 mol C—Cl enlaces	−339 kJ
	1 mol H—Cl enlaces	−431 kJ
	suma:	−770 kJ
Entalpía de la reacción:	ΔH = 657 − 770 =	−113 kJ

Conclusión

Se cancelan bastantes términos porque algunos tipos de enlace aparecen tanto en los reactivos como en los productos. Esta situación es bastante frecuente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Estime la variación de entalpía de la siguiente reacción utilizando las energías de enlace.

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Estime la entalpía de formación de $NH_3(g)$ utilizando las energías de enlace.

En el Capítulo 7 aprendimos a calcular ΔH de una reacción a partir de los valores de $\Delta_f H°$ [*véase* la Ecuación (7.21)]. La Ecuación (10.26) nos da otra forma de calcular ΔH de una reacción en fase gaseosa. No es más ventajoso utilizar energías de enlace en vez de datos de entalpías de formación. Las entalpías de formación se conocen generalmente con bastante precisión, mientras que las energías de enlace son solamente valores promedio. Pero cuando no se dispone de datos de entalpías de formación, las energías de enlace pueden ser especialmente útiles.

Otra manera de utilizar las energías de enlace es para predecir si una reacción será *endotérmica* o *exotérmica*. En general si

$$\underset{\text{(reactivos)}}{\text{enlaces débiles}} \longrightarrow \underset{\text{(productos)}}{\text{enlaces fuertes}} \quad \Delta H < 0 \qquad \text{(exotérmica)}$$

y

$$\underset{\text{(reactivos)}}{\text{enlaces fuertes}} \longrightarrow \underset{\text{(productos)}}{\text{enlaces débiles}} \quad \Delta H > 0 \qquad \text{(endotérmica)}$$

El Ejemplo 10.15 aplica este concepto para una reacción en la que intervienen especies inestables muy reactivas cuyas entalpías de formación no suelen estar tabuladas.

EJEMPLO 10.16 Predicción del carácter exotérmico o endotérmico de una reacción a partir de las energías de enlace

Una de las etapas en la formación del monoclorometano (Ejemplo 10.15) es la reacción entre un *átomo* gaseoso de cloro (un radical cloro) y una molécula de metano. Los productos son un radical metilo inestable, y HCl(g). Establezcla si esta reacción exotérmica o endotérmica.

$$CH_4 + \cdot Cl(g) \longrightarrow \cdot CH_3(g) + HCl(g)$$

Planteamiento

En la reacción, se rompe un enlace C—H, por cada enlace H—Cl formado. Por tanto, debemos comparar las energías de los enlaces C—H y H—Cl para decidir si la reacción es exotérmica o endotérmica.

Resolución

Por cada molécula de CH_4 que reacciona se *rompe un* enlace C—H, necesitándose 414 kJ por mol de enlaces; y se *forma un* enlace H—Cl, liberándose 431 kJ por mol de enlaces. Como la energía liberada al formarse los nuevos enlaces es mayor que la energía absorbida al romperse los enlaces iniciales, se predice que la reacción será exotérmica.

Conclusión

En este ejemplo, se rompen solamente enlaces C—H, y se forman solamente enlaces H—Cl. La mayor parte de las reacciones requieren la ruptura y formación de varios tipos de enlace, por lo que no suele ser tan obvio discernir entre una reacción exotérmica o endotérmica. En estos casos, debemos calcular ΔH por medio de la Ecuación (10.26), para ver si $\Delta H > 0$ o si $\Delta H < 0$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La siguiente reacción ¿será exotérmica o endotérmica?

$$CH_3COCH_3(g) + H_2(g) \longrightarrow (CH_3)_2CH(OH)(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga si la siguiente reacción será exotérmica o endotérmica:

$$H_2O(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2\,HCl(g).$$

www.masteringchemistry.com

Seguramente está familiarizado con la radiación de microondas, si alguna vez ha cocinado o calentado comida en un horno de microondas. La radiación de microondas juega un papel muy importante en la espectroscopia rotacional, o de microondas. Para informarse sobre la espectroscopia rotacional y cómo se utiliza, no solo para obtener valores precisos de longitudes de enlace, sino también para detectar moléculas en el espacio interestelar, *véase* el Atención a… del Capítulo 10, en la página web del Mastering Chemistry que se titula Moléculas en el espacio. Medida de longitudes de enlace.

Resumen

10.1 Visión general de la teoría de Lewis En un **símbolo de Lewis** se representan los electrones de valencia de un átomo mediante puntos situados alrededor del símbolo químico. Una **estructura de Lewis** es una combinación de símbolos de Lewis utilizados para representar enlaces químicos. Normalmente, todos los electrones de una estructura de Lewis están apareados y cada átomo de la estructura adquiere ocho electrones en su capa de valencia (**regla del octeto**). En la teoría de Lewis, los enlaces químicos se clasifican en **enlaces iónicos**, cuando hay transferencia de electrones entre los átomos, o **enlaces covalentes**, cuando hay compartición de electrones entre los átomos. La mayoría de los enlaces tienen carácter parcialmente iónico y parcialmente covalente.

10.2 Introducción al enlace covalente Los átomos en las moléculas se suelen rodear de ocho electrones en la capa de valencia (un octeto) cumpliendo la **regla del octeto**. En los enlaces covalentes, los pares de electrones compartidos para formar enlaces entre dos átomos se llaman **pares enlazantes**, mientras que los electrones no compartidos en un enlace químico se llaman **pares solitarios**. Un solo par de electrones compartido entre dos átomos constituye un **enlace covalente simple**. Cuando los dos electrones de un enlace covalente provienen de uno solo de los átomos, el enlace se llama **enlace covalente coordinado**. Al construir la estructura de Lewis de una molécula en la que todos los átomos siguen la regla del octeto, es frecuente necesitar más de un par de electrones, formando **enlaces covalente múltiples**. Dos pares de electrones compartidos constituyen un **enlace covalente doble** y tres pares compartidos constituyen un **enlace covalente triple**.

10.3 Enlaces covalentes polares y mapas de potencial electrostático Un enlace covalente en el que el par de electrones no es compartido por igual, por los dos átomos del enlace, se llama **enlace covalente polar**. La polaridad de un enlace puede predecirse comparando la **electronegatividad** (**EN**) de los átomos involucrados (Fig. 10.6). A mayor **diferencia de electronegatividades** (**ΔEN**) entre dos átomos, mayor polaridad del enlace y mayor carácter iónico del enlace. La distribución de carga electrónica en una molécula se visualiza calculando el **mapa de potencial electrostático** (Fig. 10.4 y 10.5). La variación de la carga en la molécula se representa con un código de colores en el que el rojo es la parte más negativa, y el azul, la parte más positiva. Los mapas de potencial electrostático son una herramienta muy eficaz para representar la distribución de carga electrónica, tanto en moléculas polares como en las no polares.

10.4 Escritura de las estructuras de Lewis Para escribir la estructura de Lewis de una molécula covalente se necesita conocer el **esqueleto estructural**, es decir, cuál es el **átomo central** y qué átomos están unidos a él. Los átomos unidos a un solo átomo se llaman **átomos terminales** (estructura 10.13). Normalmente el átomo con la electronegatividad más baja es el átomo central. El concepto de **carga formal** (expresión 10.16) suele ayudar a seleccionar el esqueleto estructural y a establecer la verosimilitud de una estructura de Lewis.

10.5 Resonancia Habrá **resonancia** cuando haya más de una estructura de Lewis aceptable. Cuando hay resonancia, la estructura verdadera es un híbrido de las dos o más estructuras resonantes.

10.6 Excepciones a la regla del octeto Las excepciones a la regla del octeto aparecen en: (1) las especies con número impar de electrones, como el NO que tiene un electrón desapareado y es paramagnético. Muchas de estas especies son fragmentos moleculares muy reactivos, como el OH, llamados **radicales libres**. (2) algunas moléculas con octetos incompletos en la estructura de Lewis, es decir, sin suficientes electrones para completar un octeto en cada átomo. (3) especies con **capa de valencia expandida**, compuestos de algunos no metales del tercer período y siguientes, en los que la capa de valencia del átomo central debe ser expandida a 10 o 12 electrones para poder escribir la estructura de Lewis.

10.7 La forma de las moléculas La **teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia** (**RPECV**) es útil para predecir la **geometría molecular** o forma molecular. La forma de una molécula o ion poliatómico depende de la distribución geométrica de los grupos de electrones de la capa de valencia, llamada **geometría de grupos de electrones,** y si estos grupos contienen pares de electrones enlazantes o pares solitarios (Fig. 10.11, Tabla 10.1). Los ángulos entre grupos de electrones permiten predecir los **ángulos de enlace** en una molécula. Una aplicación importante de la forma molecular es establecer si los momentos de enlace se combinan produciendo un **momento dipolar** resultante (Fig. 10.15). Las moléculas con momento dipolar resultante son **moléculas polares**; y las que no tienen momento dipolar son no polares.

10.8 Orden de enlace y longitud de enlace Los enlaces covalentes sencillos, dobles o triples, se dice que tienen un **orden de enlace** 1, 2 o 3, respectivamente. La **longitud de enlace** es la distancia entre los centros de los dos átomos unidos covalentemente. Cuanto mayor es el orden de enlace, más corta es la longitud de enlace (Tabla 10.2).

10.9 Energías de enlace La **energía de disociación**, D, es la energía necesaria para romper 1 mol de enlaces covalentes en fase gaseosa. Las **energías de enlace promedio** (Tabla 10.3) se pueden utilizar para estimar las variaciones de entalpía en las reacciones entre gases.

Ejemplo de recapitulación

El fluoruro de nitrilo es un reactivo gaseoso utilizado como propulsor de cohetes. Su composición centesimal en masa es: 21,55 por ciento de N, 49,23 por ciento de O y 29,23 por ciento de F. La densidad del gas a 20 °C y 1 atm es 2,7 g/L. Describa la molécula de fluoruro de nitrilo tan completamente como le sea posible, es decir, determine su fórmula, estructura de Lewis, forma molecular y polaridad.

Planteamiento

Primero determinemos la fórmula empírica del fluoruro de nitrilo a partir de los datos de composición centesimal, y la masa molar de esta fórmula. A continuación, determinemos la verdadera masa molar a partir de los datos de densidad del vapor. Comparando los dos resultados se establece la fórmula molecular. Entonces se pueden escribir las posibles estructuras de Lewis, y aplicando la teoría RPECV se puede predecir la forma molecular. Por último, se valora la polaridad de la molécula a partir de la forma molecular y los valores de las electronegatividades.

Resolución

Para determinar la fórmula empírica, se puede proceder como en el Ejemplo 3.5. En 100,0 g de compuesto,

$$\text{mol N} = 21{,}55\ \text{g N} \times \frac{1\ \text{mol N}}{14{,}007\ \text{g N}} = 1{,}539\ \text{mol N}$$

$$\text{mol O} = 49{,}23\ \text{g O} \times \frac{1\ \text{mol O}}{15{,}999\ \text{g O}} = 3{,}077\ \text{mol O}$$

$$\text{mol F} = 29{,}23\ \text{g F} \times \frac{1\ \text{mol F}}{18{,}998\ \text{g F}} = 1{,}539\ \text{mol F}$$

La fórmula empírica es

$$N_{1,539}O_{3,077}F_{1,539} = NO_2F$$

La masa molar basada en la fórmula empírica es

$$14 + 32 + 19 = 65\ \text{g/mol}$$

Utilice el método del Ejemplo 6.7 para establecer la masa molar del gas.

$$\text{masa molar} = \frac{mRT}{PV} = \frac{dRT}{P} = \frac{2{,}7\ \text{g/L} \times 0{,}0821\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{1{,}00\ \text{atm}} = 65\ \text{g/mol}$$

La masa molar verdadera y la basada en la fórmula empírica coinciden. La fórmula molecular verdadera coincide con la fórmula empírica: NO_2F.

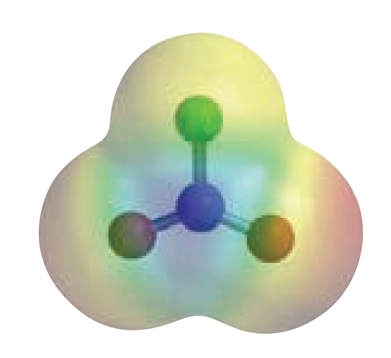
En la estructura de Lewis, el N debe ser el átomo central porque tiene la electronegatividad más baja. Hay dos estructuras equivalentes que contribuyen a un híbrido de resonancia.

$$\overset{(0)}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}{=}\overset{(+1)}{N}{-}\overset{(0)}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:}\ (N{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{(-1)}) \longleftrightarrow \overset{(-1)}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}{-}\overset{(+1)}{N}{-}\overset{(0)}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:}\ (N{=}:\ddot{O}:^{(0)})$$

Los tres grupos de electrones alrededor del átomo central N tienen una geometría de grupos de electrones plana trigonal. Como todos los grupos de electrones participan en el enlace, la geometría molecular también es trigonal plana y se predicen ángulos de enlace de 120°. (El ángulo del enlace F—N—O determinado experimentalmente es 118°.)

F
N 120°
O O

La molécula tiene forma simétrica pero como el F es más electronegativo que el O, la distribución de carga electrónica en la molécula no es simétrica, conduciendo a un pequeño momento dipolar resultante. El NO_2F es una molécula polar.



Conclusión

En las dos estructuras del híbrido de resonancia, el F tiene carga formal cero y los dos átomos de O tienen una carga formal promedio de $-\frac{1}{2}$. Como resultado, se puede esperar que la región del átomo de O sea la parte más negativa en densidad de carga electrónica y que la región del F sea más neutra. Esta conclusión está confirmada por el mapa de potencial electrostático del NO_2F. Obsérvese también la densidad

de carga positiva alrededor del núcleo de N que está de acuerdo con el que el N sea el menos electronegativo de los tres elementos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El pentacloruro de fósforo, PCl_5(g), se puede obtener por reacción del PCl_3(g) con Cl_2(g). Utilizando los datos del Apéndice D, estime la energía de enlace promedio del enlace P—Cl. Supóngase que la energía del enlace P—Cl es la misma en el PCl_3 y en el PCl_5. Basándonos en las geometrías del PCl_3 y del PCl_5, explique por qué es probable que la energía del enlace P—Cl no sea la misma en las dos moléculas.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Las fórmulas estructurales de la formamida y la formaldoxima son H_2NCHO y H_2CNOH, respectivamente. Una de estas moléculas es mucho más estable que la otra. **(a)** Dibuje las estructuras de estas moléculas, usando la simbología de líneas y cuñas, y utilice las energías de enlace para determinar cuál es la más estable. **(b)** Experimentalmente se demuestra que en la formamida, el ángulo H—N—H es 119°, y el ángulo N—C—O es 124°. Escriba una estructura de Lewis para la formamida que sea consistente con esta información estructural.

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Teoría de Lewis

1. Escriba los símbolos de Lewis para los siguientes átomos: **(a)** Kr; **(b)** Ge; **(c)** N; **(d)** Ga; **(e)** As; **(f)** Rb.
2. Escriba los símbolos de Lewis para los siguientes iones: **(a)** H^-; **(b)** Sn^{2+}; **(c)** K^+; **(d)** Br^-; **(e)** Se^{2-}; **(f)** Sc^{3+}.
3. Escriba estructuras de Lewis para los siguientes moléculas que tienen solamente enlaces covalentes simples: **(a)** FCl; **(b)** I_2; **(c)** SF_2; **(d)** NF_3; **(e)** H_2Te.
4. Escriba una estructura de Lewis aceptable para cada una de las siguientes moléculas que tienen al menos un enlace covalente múltiple (doble o triple). **(a)** OCS; **(b)** CH_3CHO; **(c)** F_2CO; **(d)** Cl_2SO; **(e)** C_2H_2.
5. Represente mediante estructuras de Lewis los enlaces entre los siguientes pares de elementos. Las estructuras deben mostrar si el enlace es predominantemente iónico o covalente. **(a)** Cs y Br; **(b)** H y Sb; **(c)** B y Cl; **(d)** Cs y Cl; **(e)** Li y O; **(f)** Cl y I.
6. ¿Cuál de las siguientes especies tiene estructuras de Lewis que *no obedecen* la regla del octeto: NF_3; $AlCl_3$; SiF_6^{2-}; SO_3; PH_4^+; PO_4^{3-}; ClO_2. Razone su respuesta.
7. Dé ejemplos para los que la siguiente expresión no sea correcta: «Todos los átomos en una estructura de Lewis tienen un octeto de electrones en sus capas de valencia».
8. Indique los motivos por los que las siguientes especies no existen como moléculas estables. **(a)** H_3; **(b)** HHe; **(c)** He_2; **(d)** H_3O.
9. Indique lo que está equivocado en cada una de las siguientes estructuras de Lewis.

   (a) $H-H-\ddot{N}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$

   (b) $Ca-:\ddot{\underset{..}{O}}:$

10. Indique qué es erróneo en cada una de las siguientes estructuras de Lewis.

    (a) $:\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{\underset{..}{O}}:$

    (b) $[\cdot\dot{C}=\ddot{N}:]^-$

11. Solamente una de las siguientes estructuras es correcta. Indique de cuál se trata y los errores que tienen las otras.

    (a) ion cianato, $[:\ddot{\underset{..}{O}}-C=\ddot{N}:]^-$

    (b) ion carburo, $[C\equiv C:]^{2-}$

    (c) ion hipoclorito, $[:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{\underset{..}{O}}:]^-$

    (c) óxido de nitrógeno(II), $:\dot{N}=\ddot{O}:$

12. Indique lo que está mal en cada una de las siguientes estructuras de Lewis y reemplace cada una de ellas por una estructura más aceptable.

    (a) Mg $:\ddot{\underset{..}{O}}:$

    (b) $[:\ddot{\underset{..}{O}}-\dot{N}=\ddot{O}:]^+$

    (c) $[:\ddot{\underset{..}{Cl}}]^+[:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}[\ddot{\underset{..}{Cl}}:]^+$

    (d) $[:\ddot{S}-C=\ddot{N}:]^-$

Enlace iónico

13. Escriba estructuras de Lewis para los siguientes compuestos iónicos: **(a)** cloruro de calcio; **(b)** sulfuro de bario; **(c)** óxido de litio; **(d)** fluoruro de sodio.

14. En condiciones adecuadas, tanto el hidrógeno como el oxígeno pueden formar iones monoatómicos. ¿Cuáles son los símbolos de Lewis de estos iones?¿Cuáles son las estructuras de Lewis de los compuestos **(a)** hidruro de litio; **(b)** hidruro de calcio; **(c)** nitruro de magnesio?

15. Deduzca utilizando estructuras de Lewis las fórmulas correctas para los siguientes compuestos iónicos. **(a)** sulfuro de litio; **(b)** fluoruro de sodio; **(c)** yoduro de calcio; **(d)** cloruro de escandio.

16. Cada uno de los siguientes siguientes compuestos iónicos está formado por una combinación de iones poliatómicos y monoatómicos. Represente estos compuestos mediante estructuras de Lewis. **(a)** $Al(OH)_3$; **(b)** $Ca(CN)_2$; **(c)** NH_4F; **(d)** $KClO_3$; **(e)** $Ba_3(PO_4)_2$.

Carga formal

17. Asigne cargas formales a cada uno de los átomos de las siguientes estructuras.

(a) $[\text{H}-\text{C}\equiv\text{C:}]^-$

(b) $\left[\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ | \\ \text{C} \\ :\ddot{\text{O}}:{}^{\diagup}\quad{}^{\diagdown\!\!\diagdown}\ddot{\text{O}}: \end{array}\right]^{2-}$

(c) $[\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3]^+$

18. Asigne cargas formales a cada uno de los átomos de las siguientes estructuras.

(a) $:\ddot{\text{I}}-\ddot{\text{I}}:$

(b) $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}:$ (S central, con un enlace doble a un O y un enlace sencillo al otro O)

(c) $\ddot{\text{O}}=\dot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$ (N central, con un enlace doble a un O y un enlace sencillo al otro O)

19. Tanto el concepto de estado de oxidación como el de carga formal incluyen convenios para asignar los electrones de valencia a los átomos enlazados de los compuestos, pero obviamente no son coincidentes. Describa varios aspectos en los que estos conceptos se diferencian.

20. Aunque la idea de una estructura de Lewis con cargas formales nulas o lo menores posible es aplicable en la mayor parte de los casos, describa algunos casos significativos que parecen contradecir esta idea.

21. ¿Cuál es la carga formal del átomo indicado en cada una de las siguientes estructuras?
(a) el átomo central de O en el O_3;
(b) Al en el AlH_4^-;
(c) Cl en el ClO_3^-;
(d) Si en el SiF_6^{2-};
(e) Cl en el ClF_3.

22. Asigne las cargas formales a los átomos en las siguientes especies y a continuación seleccione el esqueleto estructural más probable.
(a) H_2NOH o H_2ONH;
(b) SCS o CSS;
(c) NFO o FNO;
(d) $SOCl_2$ o $OSCl_2$ o OCl_2S;
(e) F_3SN o F_3NS.

23. Utilizando el concepto de carga formal se establecieron las estructuras (10.14) y (10.15) como estructuras de Lewis más probables del NO_2^+. ¿Se puede hacer lo mismo para establecer una única estructura como estructura más verosímil del CO_2H^+. Razone su respuesta.

24. Demuestre que a veces la idea de minimizar las cargas formales de una estructura se contradice con que sea más frecuente observar estructuras simétricas y compactas que estructuras alargadas y con varios átomos centrales. Utilice como ejemplo ilustrativo el ClO_4^-.

Estructuras de Lewis

25. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes moléculas: **(a)** H_2NNH_2; **(b)** HOClO; **(c)** $(HO)_2SO$; **(d)** HOOH; **(e)** SO_4^{2-}.

26. Cuando dos moléculas tienen la misma fórmula y diferentes estructuras se dicen que son isómeros. (Los isómeros tienen los mismos átomos pero enlazados entre sí de distinta manera.) Escriba estructuras de Lewis aceptables para *dos* isómeros del S_2F_2.

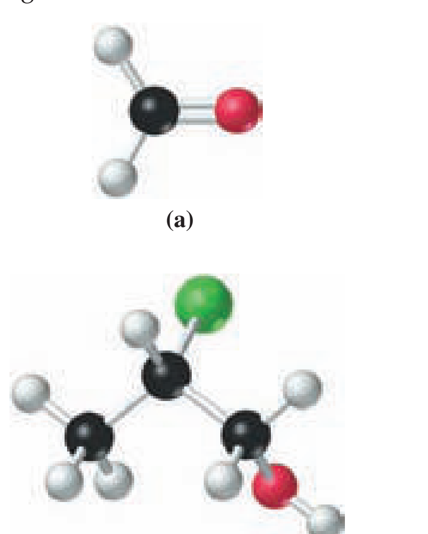
27. Los siguientes aniones poliatómicos tienen enlaces covalentes entre los átomos de O y el átomo central no metálico. Proponga una estructura de Lewis aceptable para cada uno de ellos. **(a)** SO_3^{2-}; **(b)** NO_2^-; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** HO_2^-.

28. Represente los siguientes compuestos iónicos mediante sus estructuras de Lewis: **(a)** hidróxido de bario; **(b)** nitruro de sodio; **(c)** yodato de magnesio; **(d)** sulfato de aluminio.

29. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el crotonaldehído, $CH_3CHCHCHO$, sustancia utilizada en gases lacrimógenos e insecticidas.

30. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el C_3O_2, sustancia conocida como subóxido de carbono.

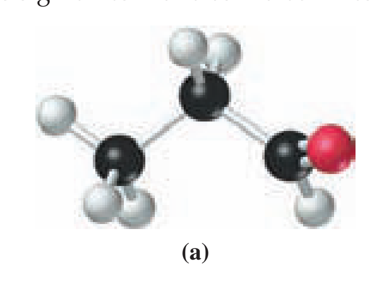
31. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes modelos moleculares.



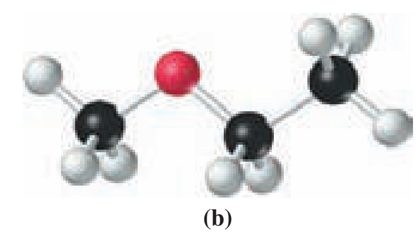
(a)

(b)

32. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes modelos moleculares.



(a)



(b)

33. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes diagramas.

(a) Cl–CH_2–C(=O)–O—H

(b) HO–CH_2CH_2–C(=O)–OH

(*Sugerencia:* véase la página 70 y la Figura 3.2.)

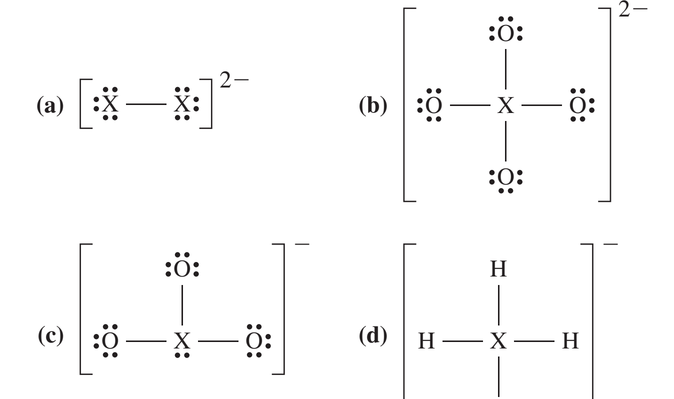
34. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes diagramas.

(a) O

(b) Cl–NH_2

(*Sugerencia:* véase la página 70 y la Figura 3.2)

35. Identifique el grupo al que pertenece el elemento X en cada una de las siguientes estructuras de Lewis. Para cada tipo de molécula, mencione un ejemplo que exista.



36. Identifique el grupo al que pertenece el elemento X en cada una de las siguientes estructuras de Lewis. Para cada tipo de molécula, mencione un ejemplo que exista.

(a) O═X═O

(b) [O═X—O:]⁻

(c) [:O—X(O)(O)—O—H]2−

(d) [O—X(O)(O)—O—X(O)(O)—O]6−

Enlaces covalentes polares y mapas de potencial electrostático

37. Utilice sus conocimientos sobre electronegatividades y, *sin* utilizar ninguna tabla o figura del texto, ordene los siguientes enlaces según su carácter iónico *creciente*: C—H; F—H; Na—Cl; Br—H; K—F.

38. ¿Cuáles de las siguientes moléculas espera que tengan momento dipolar (μ): **(a)** F_2; **(b)** NO_2; **(c)** BF_3; **(d)** HBr; **(e)** H_2CCl_2; **(f)** SiF_4; **(g)** OCS. Razone su respuesta.

39. ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico de los siguientes enlaces? **(a)** S—H; **(b)** O—Cl; **(c)** Al—O; **(d)** As—O.

40. Represente los datos de la Figura 10.6 en función del número atómico. ¿Sigue la ley periódica la propiedad de la electronegatividad? ¿Cree que debería seguirla?

41. Utilice la flecha cruzada, (⟼), para representar la polaridad del enlace en cada una de las siguientes moléculas dia-

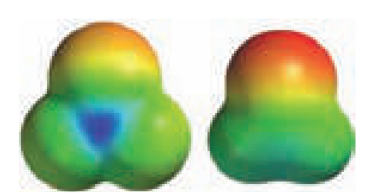
tómicas. Utilice los datos que se dan a continuación para calcular, de la manera descrita en la Sección 10.7, las cargas parciales (δ) sobre cada uno de los átomos. Exprese las cargas parciales como una fracción decimal de la carga elemental, $e = 1{,}602 \times 10^{-19}$ C, por ejemplo: $\delta = +0{,}17e$ o $\delta = -0{,}17e$.

	Longitud de enlace, pm	Momento dipolar, D
ClF	162,8	0,8881
RbF	227,0	8,547
SnO	183,3	4,3210
BaO	194,0	7,954

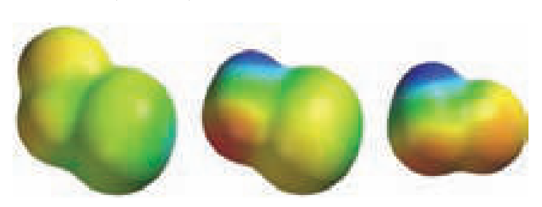
42. Utilice la flecha cruzada, ($\leftrightarrow\!\!\!\!+$), para representar la polaridad del enlace en cada una de las siguientes moléculas diatómicas. Utilice los datos que se dan a continuación para calcular, de la manera descrita en la Sección 10.7, las cargas parciales (δ) sobre cada uno de los átomos. Exprese las cargas parciales como se ha descrito en el Ejercicio 41.

	Longitud de enlace, pm	Momento dipolar, D
OH	98,0	1,66
CH	131,1	1,46
CN	117,5	1,45
CS	194,4	1,96

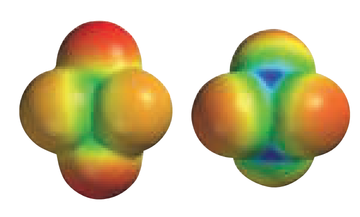
43. ¿Qué mapa de potencial electrostático corresponde al $F_2C{=}O$ y cuál al $H_2C{=}O$?



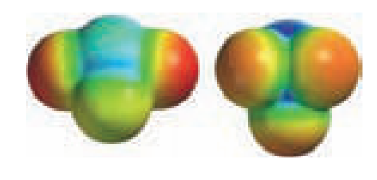
44. Identifique el mapa de potencial electrostático que corresponde al HOCl, FOCl, o HFO.



45. A continuación se muestran dos mapas de potencial electrostático, uno corresponde a una molécula que tiene solamente átomos de S y F; y el otro, a otra que tiene solamente Si y F. Identifíquelos. ¿Cuáles son las fórmulas moleculares de los compuestos?



46. A continuación se muestran dos mapas de potencial electrostático, uno corresponde a una molécula que tiene solamente átomos de Cl y F; y el otro, a otra que tiene solamente P y F. Identifíquelos. ¿Cuáles son las fórmulas de los compuestos?



Resonancia

47. Muestre mediante las estructuras de Lewis adecuadas que el concepto de resonancia está implicado en el ion nitrito.

48. ¿Cuál de las siguientes especies tiene una estructura de Lewis que requiere un híbrido de resonancia? **(a)** CO_2; **(b)** OCl^-; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** OH^-. Razone su repuesta.

49. El óxido de dinitrógeno (óxido nitroso o «gas hilarante») se utiliza a veces como anestésico. Las longitudes de enlace en la molécula de N_2O son: enlace N—N = 113 pm; enlace N—O = 119 pm. Utilice estos datos y la información de este capítulo para discutir la verosimilitud de las siguientes estructuras de Lewis. ¿Son todas válidas? ¿Cuáles cree que contribuyen más al híbrido de resonancia?

:N≡N—Ö: **(a)** :N̈=N=Ö: **(b)**

:N̈—N≡O: **(c)** :N̈=O=N̈: **(d)**

50. La estructura de Lewis del ácido nítrico, $HONO_2$, es un híbrido de resonancia. ¿Cuál cree que será la importancia de la contribución al híbrido de resonancia de la siguiente estructura? Razone su respuesta.

H—Ö=N(—Ö:)(—Ö:)

51. Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies, indicando las cargas formales y la resonancia donde sea aplicable:
(a) HCO_2^-;
(b) HCO_3^-;
(c) FSO_3;
(d) $N_2O_3^{2-}$ (los átomos de nitrógeno se encuentran unidos en el centro con un átomo de O enlazado a uno de N y dos átomos de O enlazados al otro N).

52. Dibuje las estructuras de Lewis de las siguientes especies, indicando las cargas formales y la resonancia donde sea aplicable:
(a) $HOSO_3^-$;
(b) H_2NCN;
(c) FCO_2^-;
(d) S_2N_2 (una estructura cíclica con átomos de S y N alternándose).

Especies con un número impar de electrones

53. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes especies con un número impar de electrones: **(a)** CH_3; **(b)** ClO_2; **(c)** NO_3.

54. Escriba estructuras de Lewis aceptables para los siguientes radicales libres: **(a)** $\cdot C_2H_5$; **(b)** $HO_2\cdot$; **(c)** $ClO\cdot$.

55. ¿Cuáles de las siguientes especies espera que sean diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? **(a)** HO^-; **(b)** OH; **(c)** NO_3; **(d)** SO_3; **(e)** SO_3^{2-}; **(f)** HO_2.

56. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el NO_2 e indique si la molécula es diamagnética o paramagnética. Dos moléculas de NO_2 pueden unirse entre sí (*dimerizarse*) obteniéndose N_2O_4. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el N_2O_4 y comente las propiedades magnéticas de la molécula.

Capas de valencia expandidas

57. ¿En cuáles de las siguientes especies es *necesario* utilizar una capa de valencia expandida para representar la estructura de Lewis: PO_4^{3-}; PI_3; ICl_3; $OSCl_2$; SF_4; ClO_4^-? Justifique su elección.

58. Describa el enlace carbono-azufre en el H_2CSF_4, es decir, indique si es más probable que sea simple, doble o triple.

Formas moleculares

59. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas geométricas de las siguientes moléculas e iones: **a)** N_2; **(b)** HCN; **(c)** NH_4^+; **(d)** NO_3^-; **(e)** NSF.

60. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas geométricas de las siguientes moléculas y iones: **a)** PCl_3; **(b)** SO_4^{2-}; **(c)** $SOCl_2$; **(d)** SO_3; **(e)** BrF_4^+.

61. Indique la forma correcta de cada una de las siguientes moléculas: **(a)** H_2S; **(b)** N_2O_4; **(c)** HCN; **(d)** $SbCl_6^-$; **(e)** BF_4^-; sabiendo que hay una lineal, otra angular, otra plana, otra tetraédrica y otra octaédrica.

62. Prediga las formas geométricas de: **(a)** CO; **(b)** $SiCl_4$; **(c)** PH_3; **(d)** ICl_3; **(e)** $SbCl_5$; **(f)** SO_2; **(g)** AlF_6^{3-}.

63. Uno de los siguientes iones tiene una forma *trigonal plana:* SO_3^{2-}; PO_4^{3-}; PF_6^-; CO_3^{2-}. ¿De qué ion se trata? Razone su respuesta.

64. Dos de las siguientes especies tienen la misma forma: NI_3; HCN; SO_3^{2-}; NO_3^-. ¿De qué especies se trata? ¿Cuál es su forma? ¿Qué forma tienen las otras dos?

65. Las moléculas que se dan a continuación tienen uno o más enlaces covalentes múltiples: **(a)** CO_2; **(b)** Cl_2CO; **(c)** $ClNO_2$. Escriba estructuras de Lewis aceptables que den cuenta de este hecho y prediga la forma de cada una de ellas.

66. Haga un esquema de la forma geométrica más probable de **(a)** N_2O_4 (O_2NNO_2); **(b)** C_2N_2 (NCCN); **(c)** C_2H_6 (H_3CCH_3); **(d)** C_2H_6O (H_3COCH_3).

67. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas de los aniones: **(a)** ClO_4^-; **(b)** $S_2O_3^{2-}$(es decir, SSO_3^{2-}); **(c)** PF_6^-; **(d)** I_3^-.

68. Utilice la teoría RPECV para predecir la forma de: **(a)** la molécula OSF_2; **(b)** la molécula O_2SF_2; **(c)** el ion SF_5^-; **(d)** el ion ClO_4^-; **(e)** el ion ClO_3^-.

69. La forma molecular del BF_3 es plana (*veáse* la Tabla 10.1). Si se une un ion fluoruro al átomo de B del BF_3 mediante un enlace covalente coordinado se obtiene el ion BF_4^-. ¿Qué forma tiene este ion?

70. Explique por qué en la teoría RPECV no hace falta encontrar la estructura de Lewis con las cargas formales más pequeñas para predecir acertadamente la geometría molecular. Por ejemplo, escriba las estructuras de Lewis del SO_2 que tienen cargas formales distintas y prediga la geometría molecular basada en estas estructuras.

71. Comente las analogías y diferencias en las estructuras moleculares de las siguientes especies triatómicas: CO_2; NO_2^-; O_3; y ClO_2^-.

72. Comente las analogías y diferencias en las estructuras moleculares de las siguientes especies tetratómicas: NO_3^-; CO_3^{2-}; SO_3^{2-}; y ClO_3^-.

73. Dibuje una estructuras de Lewis adecuada para cada una de las siguientes moléculas e iones: **(a)** ClF_2^-; **(b)** ClF_3; **(c)** ClF_4^-; **(d)** ClF_5. Describa la geometría de los grupos de electrones y su estructura molecular.

74. Dibuje una estructuras de Lewis adecuada para cada una de las siguientes moléculas e iones: **(a)** SiF_6^{2-}; **(b)** PF_5; **(c)** SF_4; **(d)** XeF_4. Describa la geometría de los grupos de electrones y su estructura molecular.

Formas de moléculas que tienen más de un átomo central

75. Haga un diagrama de la molécula de propino, $CH_3C{\equiv}CH$. Indique los ángulos de enlace de esta molécula. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden estar en un mismo plano?

76. Haga un diagrama de la molécula de propeno, $CH_3CH{=}CH_2$. Indique los ángulos de enlace de esta molécula. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden estar en un mismo plano?

77. La fórmula del ácido láctico es $CH_3CH(OH)COOH$. Haga un diagrama de la molécula de ácido láctico e indique los distintos ángulos de enlace.

78. La fórmula del ácido levulínico es $CH_3(CO)CH_2CH_2COOH$. Haga un diagrama de la molécula de ácido levulínico e indique los distintos ángulos de enlace.

79. Dibuje la molécula de H_2NCH_2CHO con el simbolismo de líneas y cuñas, e indique los distintos ángulos de enlace.

80. Uno de los isómeros del clorometanol tiene la fórmula: $ClCH_2OH$. Dibuje la molécula con el simbolismo de líneas y cuñas, e indique los distintos ángulos de enlace.

Moléculas polares

81. Prediga las formas de las siguientes moléculas y a continuación indique si es de esperar que tengan un momento dipolar resultante no nulo: **(a)** SO_2; **(b)** NH_3; **(c)** H_2S; **(d)** C_2H_4; **(e)** SF_6; **(f)** CH_2Cl_2.

82. ¿Cuáles de las siguientes moléculas serán polares? **(a)** HCN; **(b)** SO_3; **(c)** CS_2; **(d)** OCS; **(e)** $SOCl_2$; **(f)** SiF_4; **(g)** POF_3. Justifique su respuesta.

83. La molécula de H_2O_2 tienen un momento dipolar de 2,2 D. ¿Puede ser lineal esta molécula? En caso negativo, describa una forma que dé cuenta de este momento dipolar.

84. *Veáse* el Ejercicio de recapitulación. Un compuesto relacionado con el fluoruro de nitrilo es el fluoruro de nitrosilo, FNO. Indique para esta molécula **(a)** una estructura de Lewis aceptable y **(b)** la forma geométrica. **(c)** Explique por qué el momento dipolar observado para el FNO es mayor que el del FNO_2.

Longitudes de enlace

85. *Sin* utilizar las tablas del texto, indique cuál de los siguientes enlaces espera que tenga la longitud de enlace mayor. Justifique su respuesta. **(a)** O_2; **(b)** N_2; **(c)** Br_2; **(d)** BrCl.

86. Estime la longitud de los siguientes enlaces e indique si sus estimaciones serán por exceso o por defecto: **(a)** I—Cl; **(b)** C—F.

87. En la página 443 se da una relación entre las longitudes de enlace y los radios covalentes simples de los átomos. Utilice esta relación junto con los datos necesarios de la Tabla 10.2 para estimar las longitudes de los siguientes enlaces simples: **(a)** I—Cl; **(b)** O—Cl; **(c)** C—F; **(d)** C—Br.

88. ¿En cuál de las siguientes moléculas cabe esperar un enlace oxígeno-oxígeno *más corto* ? **(a)** H_2O_2; **(b)** O_2; **(c)** O_3. Razone su respuesta.

89. *Veáse* el Ejercicio de recapitulación. Utilice los datos de este capítulo para estimar la longitud del enlace N—F en el FNO_2.

90. Escriba una estructura de Lewis para la molécula de hidroxilamina, H_2NOH. A continuación determine todas las longitudes de enlace con los datos de la Tabla 10.2.

Energías de enlace

91. Una reacción que transcurre en la parte alta de la atmósfera y que está implicada en la formación del ozono es $O_2 \longrightarrow 2\,O$. *Sin* utilizar la Tabla 10.3, indique si esta reacción es endotérmica o exotérmica. Razone su respuesta.

92. Utilice los datos de la Tabla 10.3 y, *sin hacer cálculos detallados*, determine si cada una de las siguientes reacciones es exotérmica o endotérmica.

(a) $CH_4(g) + I(g) \longrightarrow \cdot CH_3(g) + HI(g)$

(b) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$

93. Utilice los datos de la Tabla 10.3 para estimar la variación de entalpía (ΔH) de la siguiente reacción:

$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g) \qquad \Delta H = ?$$

94. Una de las reacciones que intervienen en la formación del *smog* fotoquímico es $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$. Estime la variación de entalpía de esta reacción utilizando datos de la Tabla 10.3 y las estructuras de Lewis implicadas.

95. Estime las entalpías estándar de formación a 25 °C y 1 bar de **(a)** OH(g); **(b)** N_2H_4(g). Si es necesario, escriba estructuras de Lewis y utilice datos de la Tabla 10.3.

96. A partir del valor de ΔH para la reacción del Ejemplo 10.15 y otros datos del Apéndice D estime $\Delta_f H°[CH_3Cl(g)]$.

97. Utilice las energías de enlace de la Tabla 10.3 para estimar la variación de entalpía (ΔH) de la siguiente reacción:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H = ?$$

98. Combinando las Ecuaciones (1) y (2) puede obtenerse la ecuación de formación de CH_4(g) a partir de sus elementos:

$$\begin{array}{llll} (1) & C(s) & \longrightarrow C(g) & \Delta H = 717\ \text{kJ/mol} \\ (2) & C(g) + 2\,H_2(g) & \longrightarrow CH_4(g) & \Delta H = ? \\ \hline \textit{Neta}: & C(s) + 2\,H_2(g) & \longrightarrow CH_4(g) & \Delta_f H° = -75\ \text{kJ/mol} \end{array}$$

Estime la energía del enlace C—H utilizando estos datos y el valor de 436 kJ/mol para la energía de enlace del H_2. Compare el resultado obtenido con el valor que aparece en la Tabla 10.3.

99. Una de las reacciones que participan en la secuencia de destrucción del ozono atmosférico es:

$$NO_2(g) + O(g) \longrightarrow NO(g) + O_2(g)$$

Calcule $\Delta H°$ de esta reacción utilizando los datos del Apéndice D. Utilice su valor de $\Delta H°$ y los datos de la Tabla 10.3, para estimar la energía del enlace nitrógeno−oxígeno en el NO_2. (*Sugerencia*: la estructura del dióxido de nitrógeno, NO_2, se representa mejor con un híbrido de resonancia entre dos estructuras de Lewis equivalentes.)

100. Una de las reacciones que participan en la secuencia de destrucción del ozono atmosférico es:

$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g) \qquad \Delta H° = -394\ \text{kJ/mol}$$

Estime la energía del enlace oxígeno−oxígeno en el ozono usando la energía del enlace oxígeno−oxígeno en el dioxígeno de la Tabla 10.3. Compare este valor con las energías del enlace O—O y O═O de la Tabla 10.3. ¿Cómo puede explicar las diferencias?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

101. Conocidas las energías de disociación del enlace nitrógeno-oxígeno en en el NO, 631 kJ/mol; H—H en el H_2, 436 kJ/mol; N—H en el NH_3, 389 kJ/mol; O—H en el H_2O, 463 kJ/mol, calcule ΔH de la reacción

$$2\,NO(g) + 5\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(g)$$

102. Las siguientes expresiones no se han formulado con suficiente cuidado. Critique cada una de ellas.
(a) Las estructuras de Lewis con cargas formales no son correctas.
(b) Las moléculas triatómicas tienen una forma plana.
(c) Las moléculas en las que hay una diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados son polares.

103. Un compuesto está formado por 47,5 por ciento de S y 52,5 por ciento de Cl, en masa. Escriba una estructura de Lewis basada en la fórmula empírica de este compuesto y comente sus defectos. Escriba una estructura más verosímil que tenga la *misma* proporción de S y Cl.

104. Una muestra de 0,325 g de un hidrocarburo gaseoso ocupa un volumen de 193 mL a 749 mmHg y 26,1 °C. Determine su masa molecular y escriba una fórmula estructural aceptable para este hidrocarburo.

105. Una muestra de 1,24 g de un hidrocarburo se quema por completo en un exceso de $O_2(g)$ proporcionando 4,04 g de CO_2 y 1,24 g de H_2O. Escriba una fórmula estructural aceptable para la molécula de hidrocarburo. (*Sugerencia:* hay más de una posible disposición de los átomos de C y H)

106. Escriba las estructuras de Lewis para dos moléculas distintas de fórmula C_3H_4. ¿Es lineal alguna de estas moléculas? Justifique su respuesta.

107. La azida de sodio, NaN_3, es la sustancia utilizada para generar gas nitrógeno en los sistemas de bolsas de aire (*air bags*) de los automóviles. Se trata de un compuesto iónico que contiene el ion aziduro N_3^-. Las longitudes de los dos enlaces nitrógeno-nitrógeno en este ion son 116 pm. Escriba las estructuras de Lewis del híbrido de resonancia para este ión.

108. Utilice las energías de disociación del $N_2(g)$ y del $O_2(g)$ de la Tabla 10.3, junto con los datos del Apéndice D, para estimar la energía de disociación del NO(g).

109. La azida de hidrógeno, HN_3, es un líquido que explota violentamente cuando se le somete a percusión. En la molécula de HN_3 la longitud de un enlace nitrógeno-nitrógeno es 113 pm y la del otro 124 pm. El ángulo del enlace H—N—N es 112°. Escriba las estructuras de Lewis y dibuje un esquema de la molécula consistente con estos hechos.

110. Hace unos años se publicó la síntesis de una sal que incluye el ion N_5^+. ¿Qué forma tendrá este ion: lineal, angular, en zigzag, tetraédrica, en balancín o planocuadrada? Razone su respuesta.

111. El subóxido de carbono tiene la fórmula C_3O_2. Los enlaces carbono-carbono tienen una longitud de 130 pm y los enlaces carbono-oxígeno 120 pm. Proponga una estructura de Lewis aceptable que sea consistente con estas longitudes de enlace y prediga la forma de la molécula.

112. En algunos disolventes polares, el PCl_5 experimenta una reacción de ionización, en la que un ion Cl^- abandona una molécula de PCl_5 y se une a otra. Los productos de la ionización son PCl_4^+ y PCl_6^-. Haga un esquema mostrando los cambios en la geometría molecular que tienen lugar en esta ionización (es decir, indique las formas de PCl_5; PCl_4^+ y PCl_6^-).

$$2\,PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + PCl_6^-$$

113. Estime la entalpía de formación del HCN utilizando energías de enlace de la Tabla 10.3 y el siguiente esquema de reacción:

$$(1)\quad C(s) \rightarrow C(g) \qquad \Delta H° = ?$$
$$(2)\quad C(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow HCN(g) \qquad \Delta H° = ?$$
$$\textit{Neta}:\quad C(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \rightarrow HCN(g) \qquad \Delta_f H° = ?$$

114. La entalpía de formación del $H_2O_2(g)$ es −136 kJ/mol. Utilizando este valor, junto con los datos adecuados del texto, estime la energía del enlace simple oxígeno-oxígeno. Compare el resultado obtenido con el valor de la Tabla 10.3.

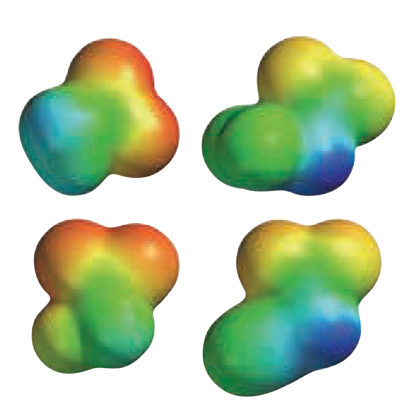
115. Utilice la teoría RPECV para predecir la geometría de la molécula de F_4SCH_2 y explique cuáles son los aspectos dudosos de la predicción.

116. La entalpía de formación del metanotiol, $CH_3SH(g)$ es −22,9 kJ/mol. El metanotiol puede sintetizarse por reacción del metanol gaseoso y $H_2S(g)$. El otro producto es vapor de agua. Utilizando esta información, junto con los datos adecuados del texto, estime la energía del enlace carbono-azufre en el metanotiol.

117. El momento dipolar (medido en la fase gaseosa) y la longitud de enlace (medida en el estado sólido) del LiBr son 7,268 D y 217 pm, respectivamente. Los valores de estas magnitudes para el NaCl son 9,001 D y 236,1 pm, respectivamente. **(a)** Calcule el porcentaje de carácter iónico de ambos enlaces. **(b)** Compare estos valores con el carácter iónico que cabe esperar a partir de las diferencias de electronegatividad (*véase* la Figura 10.7). **(c)** Explique las posibles diferencias entre los valores obtenidos por estos dos métodos.

118. Como en el caso de la molécula IF_7, la geometría de grupos de electrones de *siete* grupos puede ser bipiramidal pentagonal. Escriba la notación RPECV de esta molécula, indicando todos los ángulos de enlace.

119. El grado de disociación de un ácido (HA) en agua depende de la estabilidad del anión (A^-); cuanto más estable es el anión mayor es el grado de disociación del ácido. El anión es más estable cuando la carga negativa se distribuye por todo el anión, en lugar de localizarse en un átomo en particular. Considere los siguientes ácidos: ácido acético, ácido fluoroacético, ácido cianoacético y ácido nitroacético. Dibuje las estructuras de Lewis de sus aniones, incluyendo estructuras de resonancia. Ordene los ácidos por orden creciente de su grado de disociación. A continuación se muestran los mapas de potencial electrostático de los cuatro aniones. Identifique cuál corresponde a cada uno de ellos, y discuta si los mapas confirman las conclusiones de las estructuras de Lewis.



120. R.S. Mulliken propuso que la electronegatividad (χ) de un átomo viene dada por:

$$\chi = k \times (I - EA)$$

donde I y EA son la energía de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente. Con los valores de las afinidades electrónicas y las energías de ionización de los halógenos hasta el yodo, estime el valor de k utilizando los valores de la electronegatividad de la Figura 10.6. Estime la afinidad electrónica del At.

121. Cuando el azufre fundido reacciona con gas cloro, se forma un líquido de color naranja de olor desagradable. Cuando se analiza el compuesto líquido resulta tener la fórmula empírica SCl. A continuación se muestran posibles estructuras de Lewis. Critique estas estructuras y escoja la mejor.

(a) :Cl—S=S—Cl:

(b) :Cl=S—S=Cl:

(c) :S=Cl—Cl=S:

(d) :Cl—S≡S—Cl:

(e) :Cl—S—S—Cl:

122. La azida de hidrógeno, HN_3, puede existir en dos formas. Una forma tiene los tres átomos de nitrógeno alineados, y en la otra forman un triángulo. Construya las estructuras de Lewis de estos isómeros y describa sus formas. Otros derivados interesantes son la nitrosilazida (N_4O) y la trifluorometilazida (CF_3N_3). Describa las formas de estas moléculas basadas en el isómero con los átomos de nitrógeno alineados.

123. Existen una pareja de especies isoelectrónicas de fórmula X_2O_4, para el C y el N, en las que hay un enlace X—X. También existe el correspondiente fluoruro de boro. Construya las estructuras de Lewis de estas especies y describa las formas.

124. La acetona, $(CH_3)_2$═CO, es una cetona que reacciona con una base fuerte (A^-) para producir el anión enolato, CH_3(═CO)CH_2^-. Escriba la estructura de Lewis del anión enolato y describa las contribuciones relativas de las estructuras resonantes.

125. El ion PBr_4^- se ha sintetizado y se ha descrito como un anión tetraédrico. Comente esta descripción.

126. Una de las formas alotrópicas del azufre es un anillo de ocho átomos de azufre. Dibuje la estructura de Lewis del S_8. ¿Será un anillo plano? El anillo S_8 se puede oxidar para dar S_8O. En el S_8O, el átomo de oxígeno está unido a uno de los átomos de S y el anillo S_8 se mantiene intacto. Dibuje la estructura de Lewis del S_8O.

127. Una de las formas alotrópicas del fósforo consiste en cuatro átomos de fósforo en los vértices de un tetraedro. Dibuje una estructura de Lewis de esta forma alotrópica que satisfaga la regla del octeto. La molécula P_4 se puede oxidar para dar P_4O_6, donde los átomos de oxígeno se insertan entre los átomos de P. Dibuje la estructura de Lewis de este óxido. ¿Será lineal el enlace P—O—P?

Problemas de seminario

128. El razonamiento de Pauling para establecer su escala de electronegatividades original fue aproximadamente el siguiente: si se supone que el enlace A—B es no polar, su energía de enlace es el valor medio de las energías de los enlace A—A y B—B. La *diferencia* entre el valor de la energía del enlace A—B calculado y el valor medido puede atribuirse al carácter parcialmente iónico del enlace y se llama *energía de resonancia iónica* (ERI). Si el valor de ERI se expresa en kilojulios por mol, la relación entre ERI y la diferencia de electronegatividad es $(\Delta EN)^2 = ERI/96$. Para probar que esta relación es la base de una escala de electronegatividades,

(a) Utilice los datos de la Tabla 10.3 para determinar ERI del enlace H—Cl.

(b) Determine ΔEN del enlace H—Cl.

(c) Establezca aproximadamente el porcentaje de carácter iónico del enlace H—Cl utilizando el resultado del apartado (b) y la Figura 10.7. Compare este valor con el obtenido en el Ejemplo 10.4.

129. En la página 431 se dan el ángulo de enlace, 104°, y el momento dipolar μ = 1,84 D. para la molécula de H_2O.

(a) Mediante el cálculo geométrico adecuado, determine el valor del momento del enlace H—O en el H_2O.

(b) Utilice el mismo método del apartado (a) para estimar el ángulo de enlace en el H_2S, sabiendo que el momento del enlace H—S es 0,67 D y que el momento dipolar resultante es μ = 0,93 D.

(c) *Véase* la Figura 10.15. Estime el ángulo de enlace H—C—Cl en el $CHCl_3$ sabiendo que los momentos de

enlace son 1,87 D para el enlace C—Cl y 0,30 D para el enlace C—H y que $\mu = 1{,}04$ D.

130. Para aplicar la teoría RPECV a moléculas o iones con solo un átomo central se han propuesto, además de la estrategia utilizada en este capítulo, otras estrategias que, en general, no requieren escribir estructuras de Lewis. En una de ellas se escribe que:
(1) número total de pares de electrones = [(número de electrones de valencia) ± (electrones necesarios para la carga iónica)]/2
(2) número de pares de electrones enlazantes = (número de átomos) − 1
(3) número de pares de electrones alrededor del átomo central = número total de pares de electrones − 3 × [(número de átomos terminales (excepto los H)]
(4) número de pares de electrones solitarios = número de pares del átomo central − número de pares enlazantes
Después de las etapas 2, 3 y 4, se establece la notación RPECV y se determina la forma de la molécula. Utilice este método para predecir las formas geométricas de: **(a)** PCl_5; **(b)** NH_3; **(c)** ClF_3; **(d)** SO_2; **(e)** ClF_4^-; **(f)** PCl_4^+. Justifique las etapas de esta estrategia y explique por qué proporciona los mismos resultados que el método RPECV basado en las estructuras de Lewis. ¿Cómo se aplica esta estrategia a enlaces múltiples?

Ejercicios de autoevaluación

131. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** electrones de valencia; **(b)** electronegatividad; **(c)** energía de disociación del enlace; **(d)** enlace covalente doble; **(e)** enlace covalente coordinado.

132. Describa brevemente cada una de las siguientes conceptos: **(a)** carga formal; **(b)** resonancia; **(c)** capa de valencia expandida; **(d)** energía de enlace.

133. Explique las diferencias importantes para cada pareja de términos: **(a)** enlace covalente y enlace iónico; **(b)** electrones de par solitario y electrones de par enlazante; **(c)** geometría molecular y geometría de grupos de electrones; **(d)** momento de enlace y momento dipolar resultante; **(e)** molécula polar y molécula no polar.

134. Entre las especies siguientes, escoja la que tiene un enlace covalente triple: **(a)** NO_3^-; **(b)** CN^-; **(c)** CO_2; **(d)** $AlCl_3$.

135. Las cargas formales de los átomos de O en el ion $[ONO]^+$ son: **(a)** −2; **(b)** −1; **(c)** 0; **(d)** +1.

136. ¿Cuál de las siguientes moléculas no es lineal? **(a)** SO_2; **(b)** CO_2; **(c)** HCN; **(d)** NO.

137. ¿Cuál de las siguientes moléculas es no polar? **(a)** SO_3; **(b)** CH_2Cl_2; **(c)** NH_3; **(d)** FNO.

138. ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene la mayor energía de disociación? **(a)** O_2; **(b)** N_2; **(c)** Cl_2; **(d)** I_2.

139. ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene la mayor longitud de enlace? **(a)** O_2; **(b)** N_2; **(c)** Br_2; **(d)** BrCl.

140. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes especies, utilizando las capas de valencia expandidas cuando sea necesario. **(a)** Cl_2O; **(b)** PF_3; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** BrF_5.

141. Prediga las formas de las siguientes especies que contienen azufre: **(a)** SO_2; **(b)** SO_3^{2-}; **(c)** SO_4^{2-}.

142. Sin utilizar ninguna tabla o figura del texto excepto la tabla periódica, indique cuál de los siguientes átomos: Bi, S, Ba, As o Mg, ocupa la posición intermedia cuando se clasifican en orden de electronegatividad creciente.

143. Utilice los datos de las Tablas 10.2 y 10.3 para determinar **(a)** la longitud de enlace y **(b)** la energía de enlace de cada enlace en la siguiente estructura.

```
      O   H
      ‖   |
  H — C — C — Cl
          |
          H
```

144. ¿Qué es la teoría RPECV? ¿En qué fundamentos físicos se basa la teoría RPECV?

145. Utilice la molécula de NH_3 como ejemplo para explicar la diferencia entre geometría molecular y geometría de grupos de electrones.

146. Si hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central, ¿en qué circunstancias puede darse una molécula piramidal? ¿Cuándo puede tenerse una molécula angular? ¿Cuáles serán los ángulos de enlace, en cada caso?

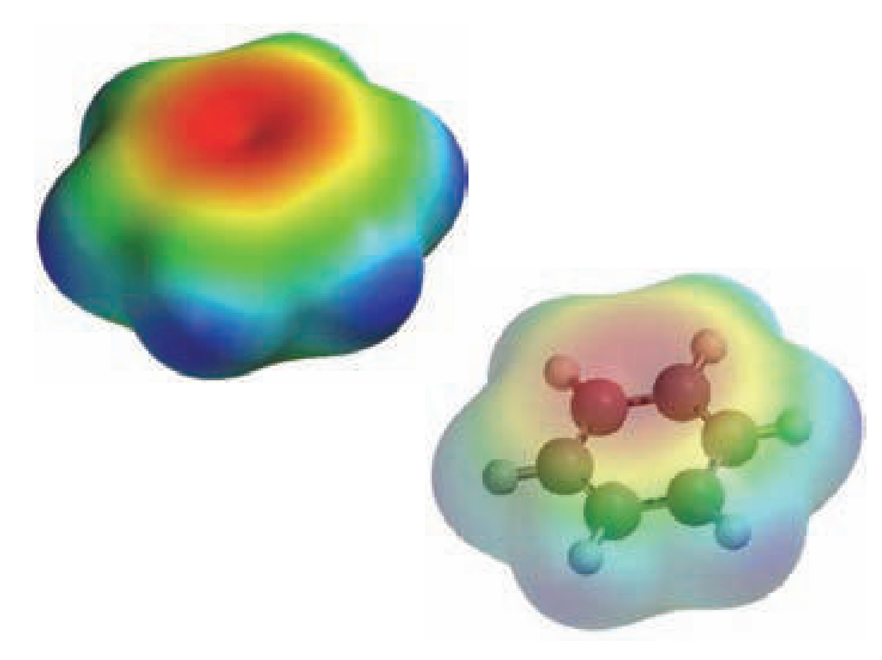
147. Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de sulfina, H_2CSO, sin considerar estructuras anulares.

148. Construya un mapa conceptual para mostrar las relaciones entre las estructuras de Lewis, la forma de las moléculas y la polaridad.

Enlace químico II. Aspectos adicionales

11

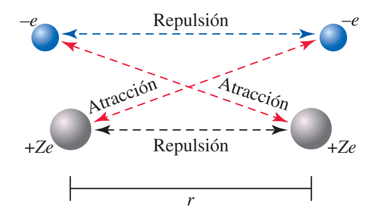
CONTENIDO



Mapas de potencial electrostático del benceno, uno sólido y otro transparente, mostrando la densidad de carga negativa causada por los orbitales moleculares π del benceno.

La teoría de Lewis ha resultado útil en nuestra discusión del enlace químico pero tiene sus inconvenientes. Por ejemplo, no nos ayuda a explicar por qué los metales conducen la electricidad o cómo funciona un semiconductor. Aunque continuaremos utilizando la teoría de Lewis en muchas ocasiones, en algunos casos necesitamos métodos más desarrollados. En un primer método, trabajaremos con los orbitales atómicos conocidos *s*, *p* y *d* o con orbitales de tipo mixto llamados orbitales *híbridos*. En un segundo método consideraremos un conjunto de orbitales que pertenecen a la molécula completa. Después asignaremos los electrones a estos *orbitales moleculares*.

En este capítulo, nuestro propósito no es dominar todos los detalles de las teorías del enlace covalente. Simplemente queremos descubrir cómo estas teorías proporcionan modelos que conducen a un conocimiento más profundo de la naturaleza del enlace químico que las estructuras de Lewis por sí solas.



▲ FIGURA 11.1
Tipo de interacciones entre dos átomos de hidrógeno
Tipos de interacciones que se producen entre dos átomos de hidrógeno separados infinitamente cuando se aproximan entre sí. Las líneas discontinuas representan los tipos de interacciones, atractivas en rojo y repulsivas, en azul y negro. La línea continua negra representa la distancia internuclear, *r* entre los dos átomos de hidrógeno.

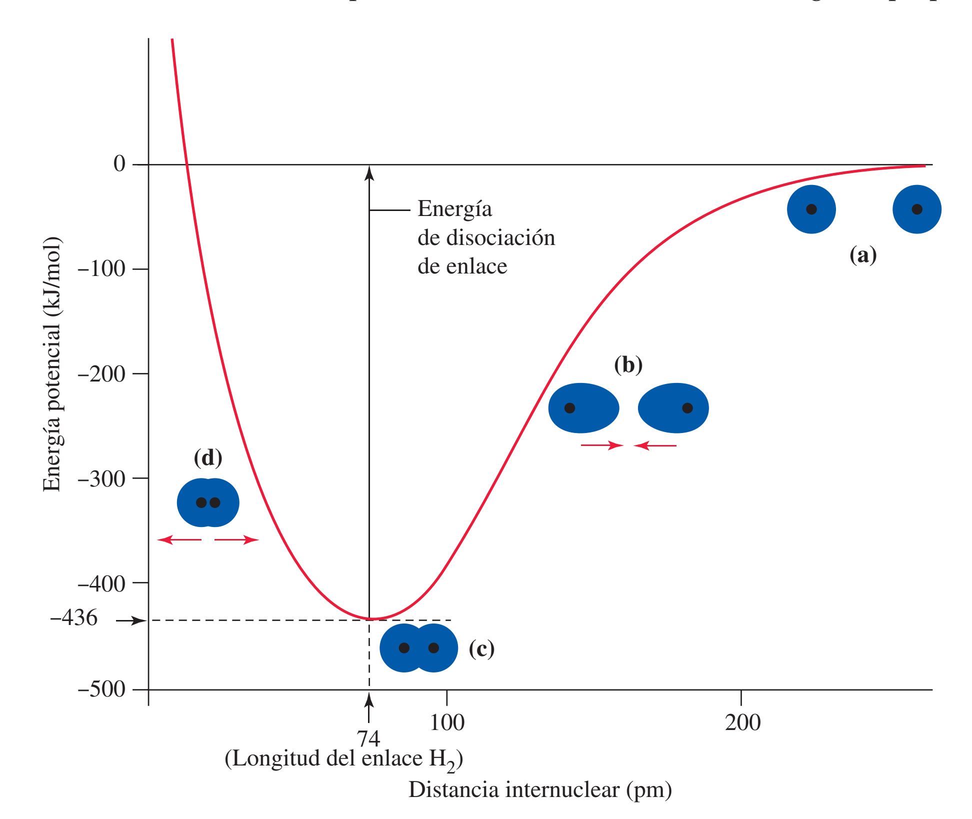
11.1 Objetivo de una teoría de enlace

La molécula de hidrógeno es un modelo sencillo para discutir las teorías de enlace. Imagine que se acercan dos átomos de H que inicialmente se encuentran muy alejados uno de otro. Cuando los dos átomos están separados por una distancia infinita, no interaccionan entre sí y por convenio, la energía de interacción entre ambos es cero. Cuando los dos átomos de H se aproximan, se producen tres tipos de interacciones: (1) cada electrón es atraído por el otro núcleo (ilustrado por una línea roja discontinua en la Figura 11.1); (2) los electrones se repelen entre sí (ilustrado por una línea azul discontinua en la Figura 11.1); y (3) los dos núcleos se repelen entre sí (ilustrado por una línea negra discontinua en la Figura 11.1).

Podemos representar la energía potencial, la energía de interacción entre los átomos, en función de la distancia entre los núcleos atómicos.

La Figura 11.2 muestra la energía de interacción entre dos átomos de H. Empieza en cero cuando los átomos están muy separados (situación a). A distancias intermedias (situación b), predominan las fuerzas atractivas y la energía potencial es negativa. A distancias internucleares muy pequeñas (situación d), las fuerzas repulsivas superan a las atractivas y la energía potencial es positiva. A una determinada distancia internuclear, (74 pm, situación c) la energía potencial alcanza su valor más bajo, −436 kJ/mol. Esta es la situación en que dos átomos de H se combinan y forman una molécula H_2 con un enlace covalente. Los núcleos se mueven constantemente hacia delante y hacia atrás, es decir, la molécula vibra, pero la distancia internuclear media permanece constante. Esta distancia internuclear corresponde a la *longitud de enlace*, y la energía potencial a la *energía de disociación de enlace* cambiada de signo. El objetivo de una teoría del enlace covalente es ayudarnos a comprender que una molécula dada tiene un conjunto de propiedades particulares observadas, como las energías de disociación de enlace, las longitudes de enlace, los ángulos de enlace, etc.

Hay varios métodos para comprender el enlace. El método utilizado depende de la situación ya que cada método tiene sus ventajas y sus inconvenientes. La ventaja de la teoría de Lewis es la facilidad con que se aplica: se puede escribir una estructura de Lewis muy rápidamente. La teoría de repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia, teoría RPECV, permite proponer formas geométricas moleculares que generalmente coinciden con los resultados experimentales. Estos métodos sin embargo, no proporcio-



► FIGURA 11.2
Representación de la energía de interacción entre dos átomos de hidrógeno para separaciones desde cero a infinito
(a) La energía potencial se define como cero cuando los dos átomos de H están separados por grandes distancias. **(b)** Donde la curva desciende de derecha a izquierda, la interacción neta es atractiva. Cuando la interacción es atractiva, la energía potencial disminuye al disminuir la distancia internuclear, *r*. **(c)** Cuando la curva es plana, en el fondo del pozo de energía potencial, no hay atracción ni repulsión. La molécula es más estable con esta distancia internuclear (74 pm). **(d)** Donde la curva sube de derecha a izquierda, la interacción es repulsiva. Cuando la interacción es repulsiva, la energía potencial aumenta cuando la distancia internuclear, *r*, disminuye.

nan información cuantitativa sobre las energías y longitudes de enlace. Además, la teoría de Lewis presenta problemas para las especies con número impar de electrones y en situaciones en las que no es posible representar una molécula mediante una única estructura electrónica (resonancia).

11.2 Introducción al método de enlace de valencia

En el Capítulo 8 se describió una región con alta probabilidad electrónica en un átomo de H mediante la función matemática denominada orbital 1*s* (*véase* la Sección 8.8). Al aproximarse los dos átomos de H de la Figura 11.2, estas regiones empiezan a interpenetrarse. Se dice que los dos orbitales se solapan. Además, podemos decir que se produce un enlace entre dos átomos debido a la alta probabilidad de densidad electrónica encontrada en la región entre los núcleos atómicos donde los orbitales 1*s* se solapan. La densidad electrónica incrementada, con su carga negativa, atrae a los dos núcleos cargados positivamente. Así se forma el enlace covalente entre los dos átomos de H de una molécula H_2.

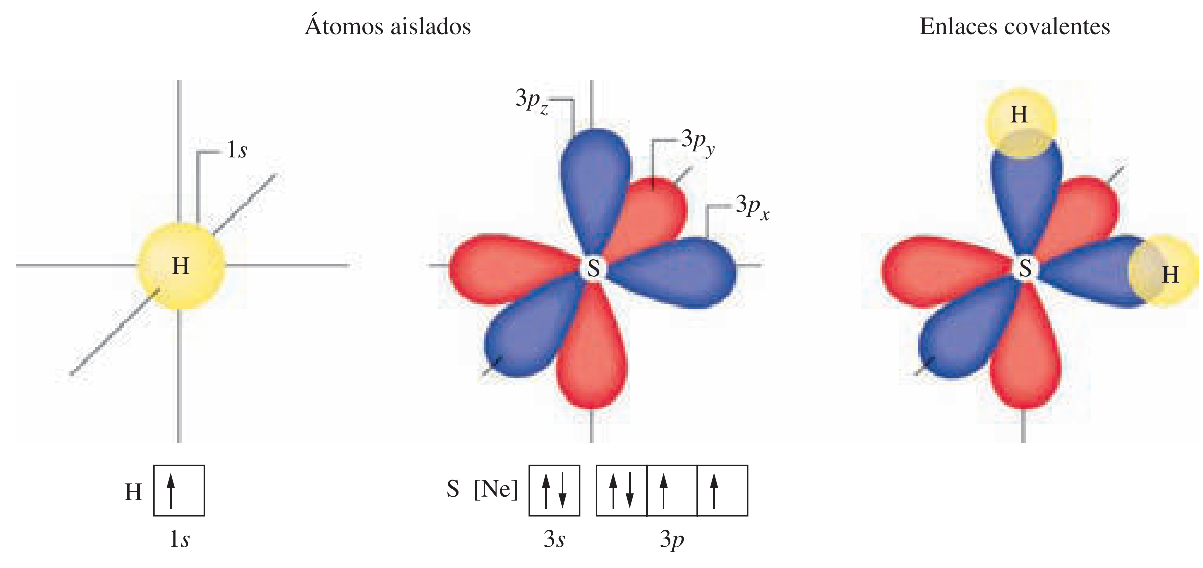
Se denomina **método de enlace de valencia** a la descripción de la formación del enlace covalente por el solapamiento de orbitales atómicos. La creación de un enlace covalente según el método de enlace de valencia se basa normalmente en el solapamiento de orbitales semillenos, pero a veces, estos solapamientos implican un orbital lleno en un átomo y un orbital vacío en otro. El método de enlace de valencia es un modelo de enlace de electrones *localizados*: los electrones internos y los pares solitarios de electrones de valencia mantienen los mismos orbitales que los átomos separados, y la densidad de carga de los electrones de enlace se concentra en la región del solapamiento de orbitales.

◀ Lo que se denomina «solapamiento» es realmente una interpenetración de dos orbitales.

RECUERDE

que las formas reales de los orbitales se muestran en la Figura 8.25 y siguientes. Aquí, como en el resto del libro, se utilizan representaciones esquemáticas para los orbitales.

La Figura 11.3 muestra una representación del solapamiento de los orbitales atómicos implicado en la formación de los enlaces hidrógeno-azufre en el sulfuro de hidrógeno. Observe especialmente que el máximo solapamiento entre el orbital 1*s* de un átomo de H y un orbital 3*p* de un átomo de S tiene lugar a lo largo de una línea que une los centros de los átomos de H y S. Los dos orbitales 3*p* semillenos del azufre implicados en el



▲ FIGURA 11.3
El enlace en la molécula H_2S representado por el solapamiento de orbitales atómicos
Para el S solo se representan los orbitales 3*p*. Las fases de los lóbulos de los orbitales 3*p* se muestran en rojo y azul para las de signo positivo y negativo. Sin embargo, no sabemos cuál es el positivo y el negativo; lo que sabemos es que son opuestos. Aunque la parte angular de orbital *p* es circular, cuando se multiplica por la parte radial de la función de onda, cada lóbulo tiene más forma de pera, similar a la distribucuión de probabilidad mostrada en la Figura 8.27(c). La formación del enlace se produce entre orbitales que están en fase (el mismo color) aunque el orbital 1*s* del hidrógeno está coloreado de amarillo por claridad.

solapamiento de orbitales en el H_2S son perpendiculares entre sí y el método de enlace de valencia sugiere un ángulo de enlace H—S—H de 90°. Este valor coincide con el ángulo observado de 92°.

11.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué el solapamiento de orbitales conduce a un enlace químico?

El origen de esta estabilidad extra procede del solapamiento de dos orbitales cuyas funciones de onda están *en fase,* conduciendo a una interferencia constructiva de las funciones de onda entre los dos núcleos y aumentando la densidad electrónica entre ellos. La densidad electrónica reforzada, con carga negativa, atrae a los dos núcleos con carga positiva lo que conduce a una energía menor que la de los dos átomos separados. Así, la densidad de carga electrónica reforzada entre los dos núcleos produce el enlace químico. Más adelante, en este capítulo, se continuará hablando sobre la interacción entre orbitales.

EJEMPLO 11.1 Descripción de una estructura molecular mediante el método de enlace de valencia

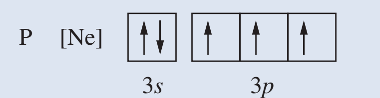
Describa la molécula de fosfina, PH_3, mediante el método de enlace de valencia.

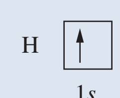
Planteamiento

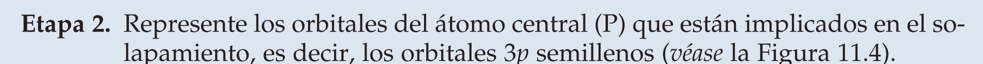
A continuación se muestra un esquema en cuatro etapas para aplicar el método de enlace de valencia. Primero identificamos los orbitales de valencia del átomo central. En segundo lugar, hacemos un esquema de los orbitales de valencia. En tercer lugar, enlazamos los átomos al átomo central y hacemos un esquema del solapamiento de orbitales. Finalmente describimos la estructura resultante. Estas etapas se ilustran en la Figura 11.4.

Resolución

Etapa 1. Dibuje los diagramas de orbitales de la capa de valencia para los átomos separados.







Etapa 2. Represente los orbitales del átomo central (P) que están implicados en el solapamiento, es decir, los orbitales 3*p* semillenos (*véase* la Figura 11.4).

Etapa 3. Complete la estructura colocando juntos los átomos enlazados y representando el solapamiento de orbitales.

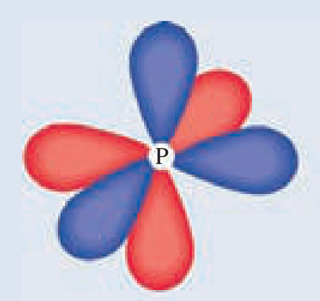
Etapa 4. Describa la estructura. La molécula PH_3 tiene forma de *pirámide trigonal*. Los tres átomos de H se encuentran en el mismo plano. El átomo de P está situado en el vértice de una pirámide por encima del plano de los átomos de H y los tres ángulos de enlace H—P—H son de 90°.

Conclusión

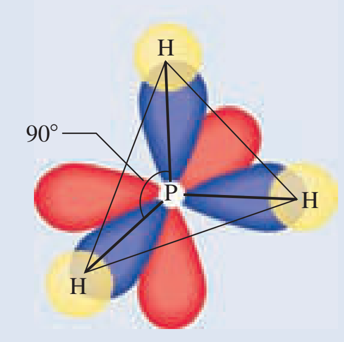
El ángulo de enlace predicho H—P—H es 90°, que está de acuerdo con los ángulos de enlace medidos experimentalmente 93-94°.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice el método del enlace de valencia para describir el enlace y la geometría molecular prevista para el triyoduro de nitrógeno, NI_3.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Describa la geometría molecular del NH_3, utilizando primero el método RPECV y después utilizando el método del enlace de valencia descrito anteriormente. ¿En qué se diferencian las respuestas? ¿Qué método parece ser más adecuado en este caso? Justifique la respuesta.



Orbitales enlazantes del átomo de P

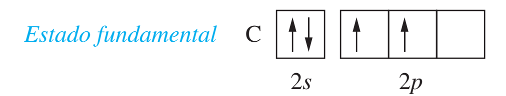


Enlaces covalentes formados

▲ FIGURA 11.4
El enlace y la estructura de la molécula PH_3. Ilustración del Ejemplo 11.1
Solo se muestran los orbitales enlazantes. Los orbitales 1*s* (amarillo) de los tres átomos de H solapan con los tres orbitales 3*p* del átomo de P.

11.3 Hibridación de orbitales atómicos

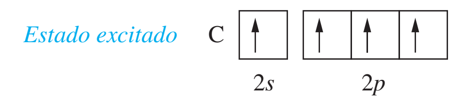
Si intentamos aplicar el método de enlace de valencia de la Sección 11.2 a un mayor número de moléculas, nos desilusionaremos enseguida. En la mayor parte de los casos las descripciones de la geometría molecular, basadas en un solapamiento sencillo de orbitales atómicos, no está de acuerdo con los valores observados. Por ejemplo, basándonos en la configuración electrónica de la capa de valencia correspondiente al *estado fundamental* del carbono



y utilizando solo orbitales semillenos, se predice la existencia de una molécula con la fórmula CH_2 y un ángulo de enlace de 90°. La molécula CH_2 es una molécula muy reactiva, observable solamente en condiciones especiales, especialmente diseñadas.

El hidrocarburo estable más sencillo, observado en condiciones normales de laboratorio es el metano, CH_4. Es una molécula estable, no reactiva con una fórmula molecular consistente con lo esperado a partir de la regla del octeto de la teoría de Lewis. Para obtener esta fórmula molecular por el método de enlace de valencia necesitaríamos un diagrama de orbitales para el carbono en el que hubiera *cuatro* electrones desapareados, de forma que el solapamiento de orbitales condujera a cuatro enlaces C—H. Para obtener este diagrama imagine que uno de los electrones 2*s* del átomo de carbono en su estado fundamental absorbe energía y es promocionado al orbital vacío 2*p*. La configuración electrónica resultante es la de un *estado excitado*.

▲ FIGURA 11.5
Modelo de bolas y barras para la molécula de metano, CH_4
La molécula tiene estructura tetraédrica, y ángulos de enlace H—C—H de 109,5°.



La configuración electrónica de este estado excitado sugiere una molécula con tres enlaces C—H perpendiculares entre sí basados en los orbitales 2*p* del átomo de C (ángulos de enlace de 90°). El cuarto enlace estaría dirigido en cualquier dirección que pudiera acomodar al cuarto átomo de H en la molécula. Sin embargo esta descripción no está de acuerdo con los ángulos de enlace H—C—H determinados experimentalmente, todos ellos resultan ser de 109,5°, el mismo valor que predice la teoría RPECV (*véase* la Figura 11.5). La predicción del enlace basada en la configuración electrónica del estado excitado no sirve para explicar los ángulos de enlace de la molécula CH_4.

El problema no está en la teoría sino en la forma con que hemos definido la situación. Hemos descrito los átomos *enlazados* como si tuvieran el mismo tipo de orbitales (*s*, *p*, …) que los átomos aislados, *no enlazados*. Esta suposición funcionó bastante bien para el H_2S y el PH_3, pero ¿por qué debemos esperar que estos orbitales atómicos puros sin modificar vayan a funcionar igualmente bien en todos los casos?

◀ La combinación algebraica de funciones de onda es de hecho, una combinación lineal de orbitales atómicos, es decir, son simples adiciones o substracciones. Las combinaciones lineales resultantes son soluciones de la ecuación de Schrödinger de la molécula.

Una forma de resolver esta situación es modificando los orbitales atómicos de los átomos enlazados. Recuerde que los orbitales atómicos son expresiones matemáticas de las ondas electrónicas en un átomo. Una combinación algebraica de las ecuaciones de onda del orbital 2*s* y los tres orbitales 2*p* del átomo de carbono permite obtener un nuevo conjunto de cuatro orbitales idénticos. Estos nuevos orbitales están dirigidos en forma tetraédrica y tienen energías que son intermedias entre las de los orbitales 2*s* y 2*p*. Este proceso matemático de sustitución de los orbitales atómicos puros por orbitales atómicos redefinidos para los átomos enlazados se denomina **hibridación** y los nuevos orbitales se denominan **orbitales híbridos.** La Figura 11.6 describe la hibridación de un orbital *s* y tres *p* en un nuevo conjunto de cuatro **orbitales híbridos sp^3**. Cada orbital híbrido sp^3 tiene 25% de carácter *s* y 75% de carácter *p*.

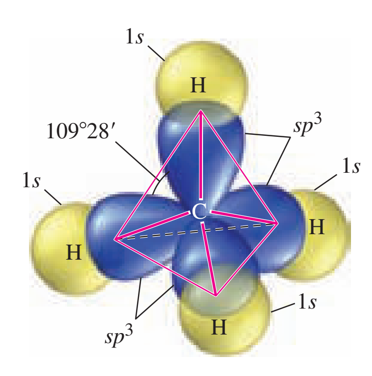
◀ La hibridación se produce solo cuando se forman los enlaces.

En un esquema de hibridación *el número de orbitales híbridos es igual al número total de orbitales atómicos que se combinan.* Los símbolos identifican el número y tipo de orbitales atómicos implicados. Así, sp^3 significa que se combinan *un* orbital *s* y *tres* orbitales *p*.

Combinación para formar cuatro orbitales sp^3

Representados conjuntamente por

▲ FIGURA 11.6
El esquema de hibridación sp^3



▲ FIGURA 11.7
El enlace y la estructura del CH_4
Los cuatro orbitales del carbono son orbitales híbridos sp^3 (azul). Los de los átomos de hidrógeno son 1*s* (amarillo). La estructura es tetraédrica, con los ángulos de enlace H—C—H de 109,5° (más exactamente, 109,471). Recuerde que los orbitales del H y los orbitales híbridos del carbono tienen la misma fase, pero hemos coloreado los orbitales del hidrógeno por claridad.

Una representación adecuada de la hibridación sp^3 de los orbitales de la capa de valencia del carbono es

E 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ — Hibridación → E sp^3 ↑ ↑ ↑ ↑

Observe que los tres orbitales *p* descienden ¼ de la diferencia de energía entre los orbitales *s* y los orbitales *p*, y que los orbitales *s* ascienden ¾ de esa diferencia de energía; es decir, que la energía se conserva. La Figura 11.7 muestra los orbitales híbridos sp^3 y la formación del enlace en el metano.

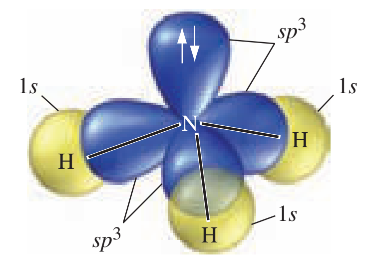
El objetivo de un esquema de hibridación es una racionalización «a posteriori» de la forma observada experimentalmente en una molécula. La hibridación no es un fenómeno físico real. No se puede observar el cambio en la distribución de carga electrónica desde los orbitales atómicos puros a los orbitales híbridos. Además, para algunos enlaces covalentes, ningún esquema de hibridación funciona bien. Sin embargo, la idea de

hibridación funciona muy bien para moléculas que contienen carbono y por tanto se utiliza mucho en química orgánica.

El enlace en las moléculas H_2O y NH_3

La teoría RPECV aplicada a las moléculas de H_2O y NH_3 describe una geometría de grupos de electrones tetraédrica para *cuatro* grupos de electrones. Esto, a su vez, requiere un esquema de hibridación sp^3 para los átomos centrales en el H_2O y el NH_3. Este esquema sugiere ángulos de 109,5° para el enlace H—O—H en el agua y los enlaces H—N—H en el NH_3. Estos valores concuerdan bastante bien con los ángulos de enlace observados experimentalmente de 104,5° en el agua y 107° en el NH_3. Por ejemplo, podemos describir el enlace del NH_3, en función del siguiente diagrama de orbitales de la capa de valencia para el nitrógeno.

◀ Observe que los orbitales híbridos pueden acomodar tanto a pares de electrones solitarios como a electrones enlazantes.



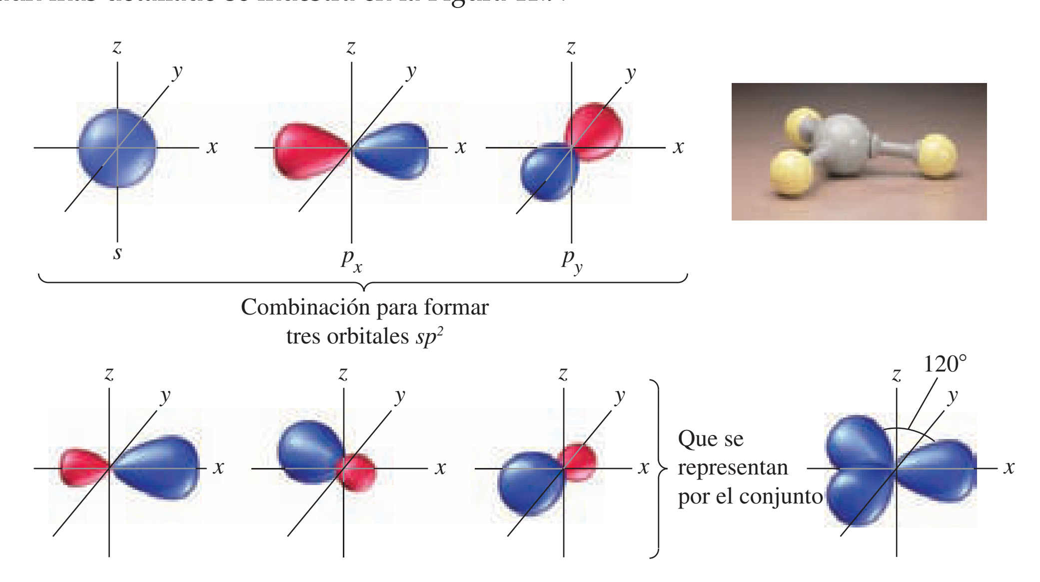
▲ FIGURA 11.8
Orbitales híbridos sp^3 y el enlace en la molécula NH_3
Un esquema de hibridación sp^3 da lugar a una geometría molecular en perfecto acuerdo con lo que se observa experimentalmente. Excluyendo al orbital ocupado por un par de electrones solitarios, los centros de los átomos forman una pirámide trigonal. Los orbitales del hidrógeno son de color amarillo por claridad pero tienen la misma fase que los orbitales híbridos del nitrógeno.

Debido a que uno de los orbitales sp^3 está ocupado por un par de electrones solitario, solo los tres orbitales sp^3 semillenos están implicados en la formación del enlace. Esto sugiere la geometría molecular de pirámide trigonal representada en la Figura 11.8 de acuerdo con la teoría RPECV.

Aunque el esquema de hibridación sp^3 parece funcionar bien para el H_2O y el NH_3, hay evidencias, teórica y experimental (espectroscópica), que favorecen una descripción basada en orbitales *p sin hibridar* para los átomos centrales. El ángulo de enlace H—O—H y H—N—H esperado para los solapamientos de los orbitales 1*s* y 2*p* es de 90°, que no está de acuerdo con los ángulos de enlace observados. Una posible explicación es que, debido a que los enlaces O—H y N—H tienen un carácter iónico considerable, las repulsiones entre las cargas parciales positivas asociadas con los átomos de H fuerzan a los enlaces H—O—H y H—N—H a «abrirse» hasta valores mayores de 90°. Todavía no se ha establecido cómo describir mejor los orbitales de enlace en H_2O y NH_3 y esto subraya la dificultad de encontrar en ocasiones una única teoría que sea consistente con todos los datos experimentales disponibles.

Orbitales híbridos sp^2

El átomo de boro del grupo 13, vecino del carbono, tiene *cuatro* orbitales pero solo *tres* electrones en su capa de valencia. Para la mayor parte de los compuestos del boro el esquema de hibridación adecuado combina el orbital 2*s* y los dos 2*p* en *tres* **orbitales híbridos sp^2** y deja un orbital *p* sin hibridar. A continuación se muestra los diagramas de orbitales de la capa de valencia de este esquema de hibridación para el boro y un esquema aún más detallado se muestra en la Figura 11.9.



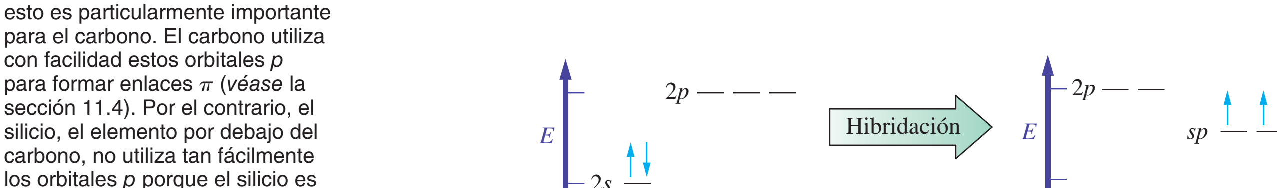
◀ FIGURA 11.9
El esquema de hibridación sp^2

El esquema de hibridación sp^2 corresponde a la geometría de grupos de electrones trigonal plana y ángulos de enlace de 120°, como en el BF_3. Observe de nuevo que en el esquema de hibridación de la teoría de enlace de valencia, se conserva el número de orbitales. Es decir, en un átomo con hibridación sp^2 sigue habiendo cuatro orbitales: tres orbitales híbridos sp^2 y un orbital p sin hibridar.

Orbitales híbridos *sp*

El átomo de berilio, del grupo 2 y vecino del boro, tiene *cuatro* orbitales y solo *dos* electrones en la capa de valencia. En el esquema de hibridación que describe mejor algunos compuestos *gaseosos* de berilio, el orbital 2*s* y *un* orbital 2*p* del berilio están hibridados en *dos* **orbitales híbridos *sp*** y los dos orbitales 2*p* restantes se quedan sin hibridar. A continuación se muestra el diagrama de orbitales de la capa de valencia del berilio en este esquema de hibridación, y en la Figura 11.10 se muestra un esquema aún más detallado.

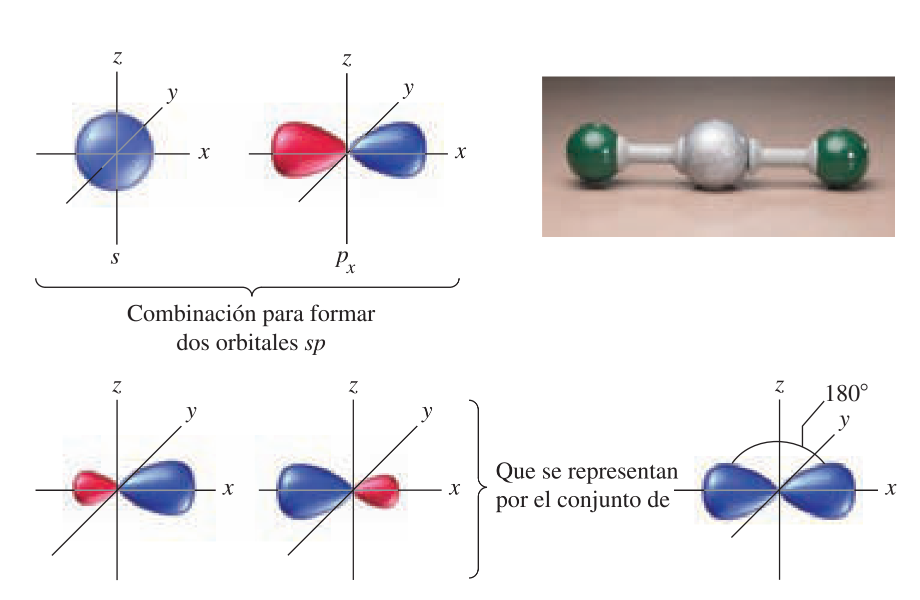
► En la hibridación, los orbitales de valencia y la teoría del enlace de valencia, no solo se conserva la energía sino que también se conserva el número de orbitales. Los orbitales híbridos sp^2 mantienen orbitales *p* vacantes y esto es particularmente importante para el carbono. El carbono utiliza con facilidad estos orbitales *p* para formar enlaces π (*véase* la sección 11.4). Por el contrario, el silicio, el elemento por debajo del carbono, no utiliza tan fácilmente los orbitales *p* porque el silicio es mayor y los orbitales *p* no tiene suficiente proyección como para formar enlaces dobles y triples.



El esquema de hibridación *sp* corresponde a una geometría lineal de grupos de electrones y un ángulo de 180°, como en el $BeCl_2(g)$.

11.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Critique la siguiente frase: la hibridación del átomo de C en el CH_3^+ y CH_3^- se espera que sea la misma que en el CH_4.

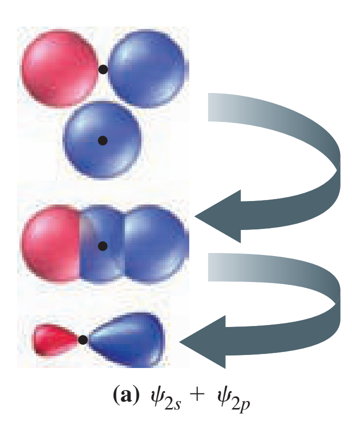


▲ FIGURA 11.10
El esquema de hibridación *sp*

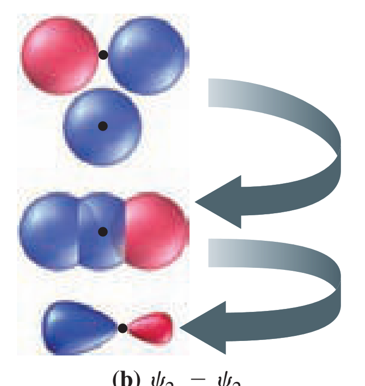
11.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se mezclan los orbitales atómicos para formar un orbital híbrido?

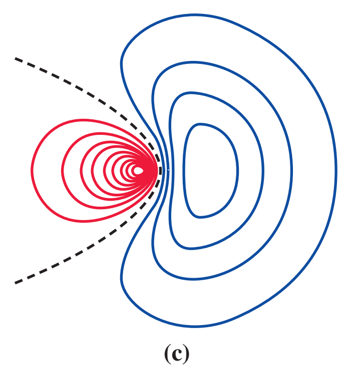
Un orbital atómico híbrido es el resultado de una combinación matemática, adición y sustracción algebraica, de las funciones que describen dos o más orbitales atómicos. Cuando se suman las funciones algebraicas que representan los orbitales *s* y *p*, se obtiene una nueva función que es un híbrido *sp*. Cuando se restan estas mismas funciones algebraicas se obtiene otra nueva función, un segundo híbrido *sp*. En la Figura 11.11 se muestra el proceso de hibridación donde vemos la influencia del signo del orbital *p* cuando se suman los orbitales *s* y *p*. La fase negativa del orbital *p* anula parte del orbital *s* positivo. Esto conduce al orbital con forma de gota de lágrima apuntando en la dirección del lóbulo positivo del orbital *p*. Como se muestra en la Figura 11.11, la sustracción de los dos orbitales invierte esta situación. Las dos formas de combinar un orbital *s* y uno *p* generan dos orbitales híbridos equivalentes *sp*, uno de los cuales tiene mayor amplitud (densidad electrónica si elevamos la amplitud al cuadrado), formando un ángulo de 180°. Un procedimiento similar se utiliza para obtener los tres orbitales híbridos sp^2 y los cuatro sp^3, aunque las combinaciones de orbitales son más complicadas.



(a) $\psi_{2s} + \psi_{2p}$



(b) $\psi_{2s} - \psi_{2p}$

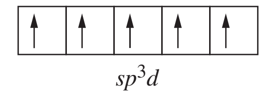


(c)

▲ FIGURA 11.11
Formación de un orbital híbrido *sp*
En **(a)** y **(b)** se representan los orbitales *p*, *s* y los orbitales híbridos *sp*, y no sus densidades de probabilidad. **(c)** El mapa de contorno para uno de los orbitales híbridos *sp*. Los mapas de contorno para los orbitales híbridos sp^2 y sp^3 son similares.

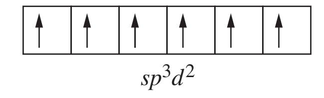
Orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2

Para describir los esquemas de hibridación correspondientes a las geometrías de los grupos con 5 y 6 electrones, según la teoría RPECV, se necesita recurrir a otras subcapas además de *s* y *p* de la capa de valencia, y esto implica normalmente incluir contribuciones de los orbitales *d*. Podemos obtener los *cinco* orbitales semillenos del fósforo para explicar los cinco enlaces P—Cl en el PCl_5 y su geometría molecular de bipirámide trigonal mediante la hibridación de un orbital *s*, tres *p* y uno *d* de la capa de valencia en *cinco* **orbitales híbridos sp^3d**.



sp^3d

Podemos obtener los *seis* orbitales semillenos de azufre para explicar los seis enlaces S—F en el SF_6 y su geometría molecular octaédrica mediante la hibridación de un orbital *s*, tres *p* y dos *d* de la capa de valencia en *seis* **orbitales híbridos sp^3d^2**.

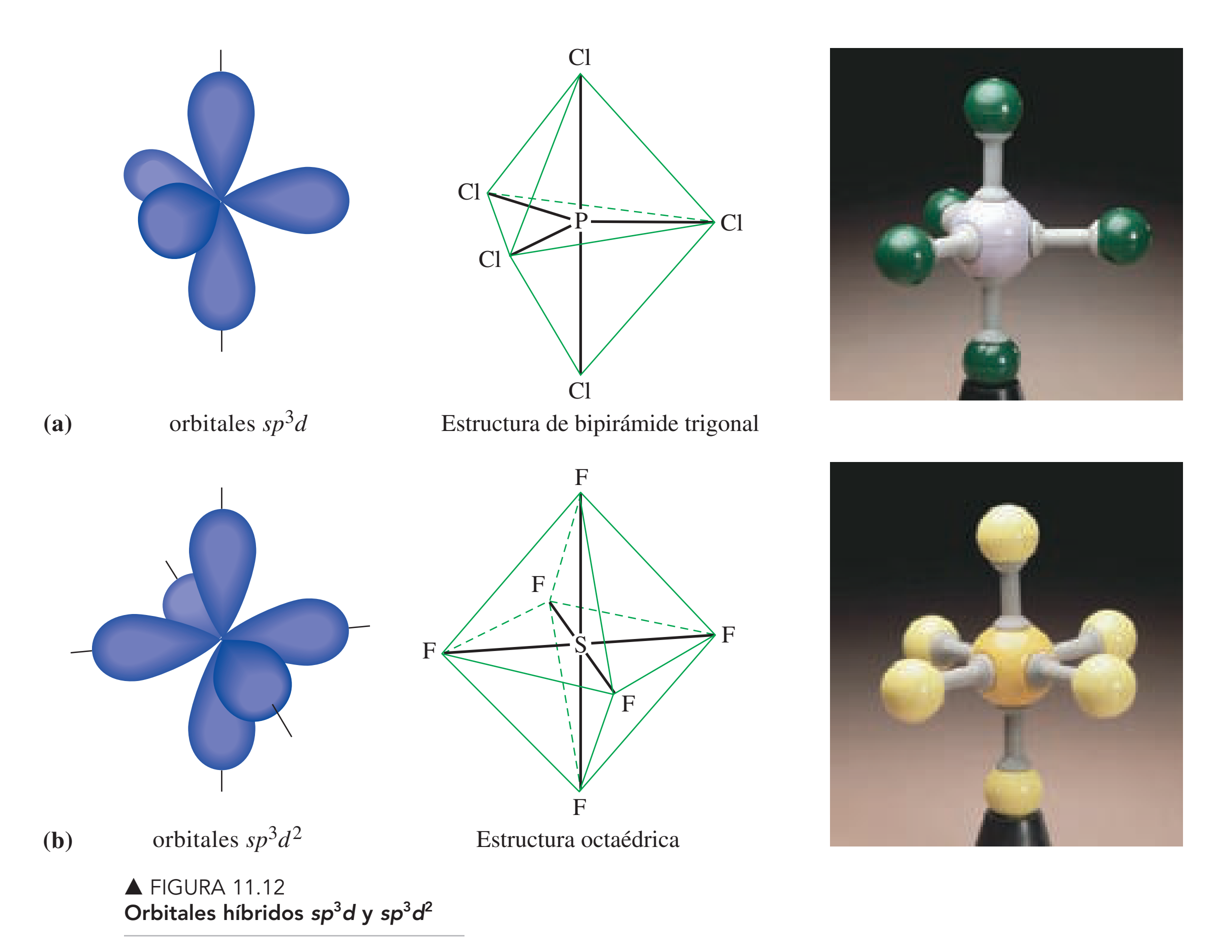


sp^3d^2

En la Figura 11.12 se describen los orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2 y dos de las geometrías moleculares donde se pueden encontrar.

Previamente se ha establecido que la hibridación no es un fenómeno real, sino una racionalización «a posteriori» de un resultado experimental. Quizás la mejor ilustración de este fenómeno son los orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2. Al discutir el concepto de la capa de valencia expandida en el Capítulo 10, observamos que la expansión de la capa de valencia parece necesitar los electrones *d* en los esquemas de enlace, pero recientes consideraciones teóricas aportan serias dudas a la participación de los electrones *d*. Por supuesto, la misma duda se extiende a la utilización de los orbitales *d* en los esquemas de hibridación.

A pesar de la dificultad de los esquemas de hibridación que implican orbitales *d*, los esquemas de hibridación *sp*, sp^2 y sp^3 están bien establecidos y se encuentran con frecuencia, particularmente entre los elementos del segundo período.



▲ FIGURA 11.12
Orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2

11.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Indique la fórmula de un compuesto o ion formado por arsénico y flúor en el que el átomo de arsénico tenga un estado de hibridación sp^3d^2.

Orbitales híbridos y teoría de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)

En la sección anterior, utilizamos la geometría experimental o bien la geometría prevista por la teoría RPECV para ayudarnos a decidir el esquema de hibridación apropiado para el átomo central. El concepto de hibridación surgió antes de la formulación de la teoría RPECV como la utilizamos en el Capítulo 10. En 1931, Linus Pauling introdujo el concepto de hibridación de los orbitales para justificar las geometrías conocidas de CH_4, H_2O y NH_3. En 1940, Nevil Vincent Sidgwick y Herbert Marcus Powell sugirieron por primera vez que la geometría molecular estaba determinada por la ordenación de pares de electrones de la capa de valencia, y a continuación esta sugerencia fue desarrollada en un conjunto de reglas conocidas como RPECV por Ronald Gillespie y Ronald Nyholm en 1957. La ventaja de esta teoría es su capacidad predictiva basada en las estructuras de Lewis, mientras que los esquemas de hibridación, como se han descrito aquí, requieren un conocimiento previo de la geometría molecular. Entonces, ¿cómo procederemos para describir el enlace en las moléculas? Podemos elegir el esquema de hibridación probable para el átomo central en una estructura por el método de enlace de valencia, de la siguiente manera,

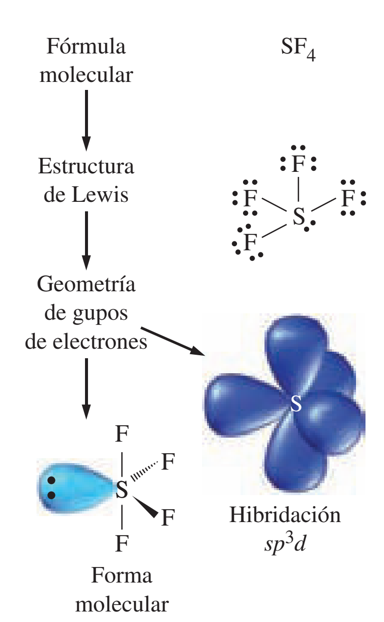
- escribir una estructura de Lewis aceptable para la especie de interés
- utilizar la teoría RPECV para predecir la geometría probable de grupos de electrones del átomo central

- seleccionar el esquema de hibridación correspondiente a la geometría de grupos de electrones.

Este procedimiento se ilustra en la Figura 11.13 utilizando la molécula SF_4 como ejemplo.

Como se sugiere en la Tabla 11.1, el esquema de hibridación adoptado para el átomo central debe ser el que produce el mismo número de orbitales híbridos que grupos de electrones hay en la capa de valencia, y en la misma orientación geométrica. Así, el esquema de hibridación sp^3 para el átomo central predice que cuatro orbitales híbridos se distribuyen de forma tetraédrica. Esto sucede en las estructuras moleculares que son tetraédricas, trigonal-piramidales, o angulares, dependiendo del número de orbitales híbridos implicados en el solapamiento de orbitales y del número de los que contienen pares de electrones solitarios, correspondiendo a las notaciones de la teoría RPECV, AX_4, AX_3E, y AX_2E_2, respectivamente.

Los esquemas de hibridación de orbitales *s* y *p* son especialmente importantes en los compuestos orgánicos cuyos principales elementos son C, O, y N, además del H. En la sección siguiente se consideran algunas aplicaciones importantes a la química orgánica.



▲ FIGURA 11.13
Utilización de la geometría de grupos de electrones para determinar los orbitales híbridos

TABLA 11.1 Algunos orbitales híbridos y sus orientaciones geométricas

Orbitales híbridos	Orientación geométrica	Ejemplo
sp	Lineal	$BeCl_2$
sp^2	Trigonal plana	BF_3
sp^3	Tetraédrica	CH_4
sp^3d	Bipirámide trigonal	PCl_5
sp^3d^2	Octaédrica	SF_6

EJEMPLO 11.2 Esquema de hibridación para justificar la forma de una molécula

Deduzca la forma de la molécula XeF_4 y el esquema de hibridación consistente con esta predicción.

Planteamiento

Siga el procedimiento señalado en la Figura 11.13.

Resolución

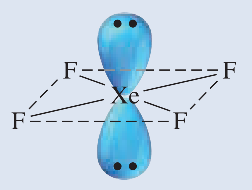
1. **Escriba una estructura de Lewis aceptable.** La estructura de Lewis que escribamos debe contener 36 electrones de valencia, *ocho* del átomo de Xe y *siete* de cada uno de los *cuatro* átomos de F. Para colocar tantos electrones en una estructura de Lewis debemos ampliar la capa de valencia del átomo de Xe para acomodar 12 electrones. La estructura de Lewis es

:F:
|
:F—Xe—F:
|
:F:

2. **Utilice la teoría RPECV para establecer la geometría de grupos de electrones del átomo central.** A partir de la estructura de Lewis vemos que hay *seis* grupos de electrones alrededor del átomo de Xe. Cuatro grupos de electrones son pares de electrones de enlace y dos son pares solitarios. La geometría de los *seis* grupos de electrones es *octaédrica.*

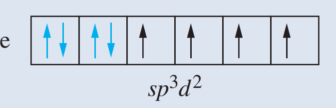
(continúa)

3. **Describa la geometría molecular**. La notación RPECV para XeF_4 es AX_4E_2 y la geometría molecular es *plano-cuadrada* (*véase* la Tabla 10.1). Los cuatro pares de electrones de enlace están dirigidos hacia los vértices de un cuadrado, y los pares de electrones solitarios se encuentran por encima y por debajo del plano de los átomos de Xe y F, como se muestra a continuación.



4. **Seleccione un esquema de hibridación que corresponda a la predicción de la teoría RPECV.** El único esquema de hibridación consistente con una distribución octaédrica de *seis* grupos de electrones es sp^3d^2. El diagrama de orbitales para este esquema muestra claramente que *cuatro* de los ocho electrones de valencia del átomo central Xe ocupan de forma individual cuatro de los orbitales sp^3d^2. Los *cuatro* electrones de valencia restantes del átomo ocupan los dos orbitales restantes sp^3d^2 como pares solitarios. Estos son los pares de electrones solitarios situados por encima y por debajo del plano de los átomos de Xe y F en el esquema anterior.

Capa de valencia del átomo de Xe



Conclusión

Observe que el número de pares de electrones en la geometría de grupos de electrones decide cuántos orbitales se utilizan en el esquema de hibridación. Vemos que la combinación de la teoría RPECV y la teoría de hibridación es una forma útil de describir la forma y el enlace en una molécula.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Describa la geometría molecular y proponga un esquema de hibridación aceptable para el átomo central en el ion Cl_2F^+.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Describa la geometría molecular y proponga un esquema de hibridación aceptable para el átomo central en el ion BrF_4^+.

11.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué método utilizar para describir la forma geométrica de una molécula, el método RPECV (Sección 10.7) o el método de enlace de valencia?

No hay un método «correcto» para describir las estructuras moleculares. La única información correcta es la evidencia experimental a partir de la que se establece la estructura. Una vez que se dispone de la evidencia experimental puede ser más fácil racionalizar esta evidencia por un método u otro. Para la molécula de H_2S, el método de enlace de valencia, que sugiere un ángulo de enlace de 90°, parece explicar mejor el ángulo observado de 92° que la de la teoría RPECV. Para la estructura de Lewis, H—$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}$—H, la teoría RPECV predice una geometría de grupos de electrones tetraédrica, que a su vez sugiere un ángulo de enlace tetraédrico, es decir, 109,5°. Sin embargo, cuando se modifica esta predicción inicial RPECV al considerar las repulsiones par solitario-par solitario y par solitario-par enlazante, (*véase* la página 427), el ángulo de enlace previsto es menor de 109,5°.

La teoría RPECV da resultados razonablemente buenos en la mayor parte de los casos. A menos que se disponga de información específica que sugiera otra cosa, la teoría RPECV sigue siendo una buena elección para describir la forma molecular. Es importante recordar que los dos métodos, RPECV y enlace de valencia son simplemente modelos que utilizamos para racionalizar la forma y el enlace en moléculas poliatómicas, y como tal deberían analizarse con ojo crítico, siempre manteniendo los resultados experimentales como referencia.

RECUERDE

que el método RPECV utiliza datos empíricos para dar una geometría molecular aproximada, mientras que el método de enlace de valencia relaciona los orbitales utilizados en el enlace basándose en una geometría determinada.

11.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué hibridación espera para el átomo central en una molécula que tiene geometría de pirámide cuadrangular?

11.4 Enlaces covalentes múltiples

Cuando los enlaces múltiples se describen por el método de enlace de valencia, se producen dos tipos diferentes de solapamiento de orbitales. En esta discusión utilizaremos como ejemplos específicos el enlace doble carbono-carbono en el etileno, C_2H_4, y el enlace triple carbono-carbono en el acetileno, C_2H_2.

El enlace en el C_2H_4

El etileno tiene un enlace doble carbono-carbono en su estructura de Lewis.

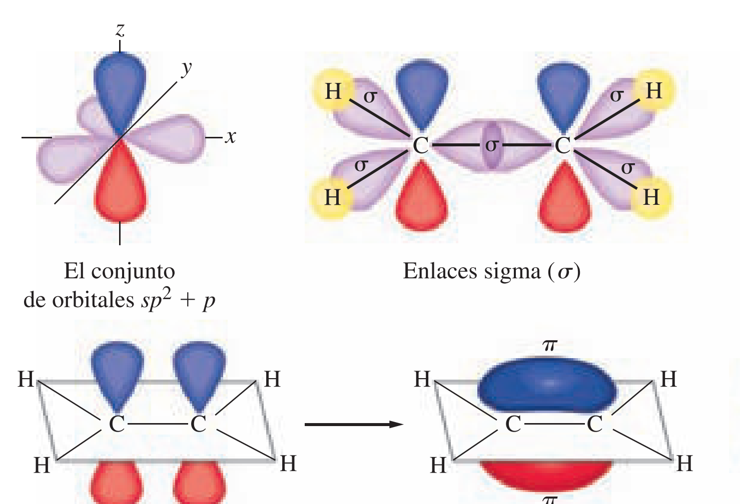
```
H   H
|   |
C = C
|   |
H   H
```

El etileno es una molécula *plana* con ángulos de enlace H—C—H y H—C—C de 120°. La teoría RPECV trata cada átomo de C como si estuviera rodeado por *tres* grupos de electrones en una ordenación trigonal-plana. Esta teoría *no* indica que los dos grupos —CH_2 sean coplanares, pero como veremos, la teoría de enlace de valencia sí lo hace.

El esquema de hibridación que produce un conjunto de orbitales híbridos con una orientación trigonal-plana es el sp^2. Los diagramas de orbitales de la capa de valencia del carbono para este esquema son

E: $2s$ ↑↓ ; $2p$ ↑ ↑ __ → Hibridación → E: $2p$ ↑ ; sp^2 ↑ ↑ ↑

El conjunto de orbitales $sp^2 + p$ está representado en la Figura 11.14. Uno de los enlaces entre los átomos de carbono resulta del solapamiento de los orbitales híbridos sp^2 de ambos átomos. Este solapamiento tiene lugar a lo largo de la línea que une los núcleos de los



El conjunto de orbitales $sp^2 + p$

Enlaces sigma (σ)

Solapamiento de orbitales p que conducen al enlace pi (π)

Orbitales π calculados del etileno

◀ FIGURA 11.14
Enlaces (σ) y (π) en la molécula C_2H_4
Los orbitales de color morado son orbitales híbridos sp^2; los orbitales rojo y azul son $2p$ con los colores indicando su signo. Los orbitales híbridos sp^2 se solapan a lo largo de una línea que une los átomos enlazados, formando un enlace σ. Los orbitales $2p$ se solapan lateralmente y forman un enlace π. Observe que el signo de los orbitales p se mantiene.

▲ FIGURA 11.15
Modelo de bolas y barras para el etileno, C_2H_4
Los ángulos de enlace H—C—H y C—C—H son de 120°. Este modelo también distingue entre el enlace σ entre los átomos de C (el tubo recto de plástico) y el enlace π que se extiende por encima y por debajo del plano de la molécula. El enlace π representado por los «arcos» de plástico blanco está algo distorsionado, pero el modelo comunica la idea de que el enlace π posee una densidad de carga electrónica alta por encima y por debajo del plano de la molécula.

RECUERDE
que en un enlace múltiple, solo uno de los enlaces es un enlace σ (los otros son enlaces π), un enlace π en un enlace doble, y dos en un enlace triple.

dos átomos. Los orbitales que solapan de esta manera frontal forman un **enlace sigma,** o **enlace σ**. La Figura 11.14 muestra que un segundo enlace entre los átomos de C procede del solapamiento de orbitales *p* sin hibridar. En este enlace hay una región de alta densidad de carga electrónica por encima y por debajo del plano de los átomos de carbono e hidrógeno. El enlace producido por este solapamiento lateral de dos orbitales paralelos se denomina **enlace pi**, o **enlace π**.

El enlace en el etileno está representado mediante el modelo de bolas y barras en la Figura 11.15. Este modelo ayuda a comprender que:

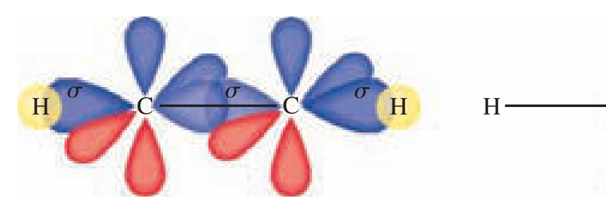
- la fórmula de una molécula está determinada solamente por los orbitales que forman enlaces σ (el entorno de enlaces σ).
- la rotación sobre el doble enlace está muy restringida. En el modelo de bolas y barras podríamos fácilmente torcer y rotar los átomos de H terminales en torno a los enlaces σ que los unen a un átomo de C. Sin embargo, al torcer un grupo $—CH_2$ fuera del plano del otro reduciríamos el solapamiento de los orbitales *p* y debilitaríamos el enlace π. El doble enlace es rígido y la molécula C_2H_4 es plana.

Además, respecto a los enlaces múltiples carbono-carbono, el enlace σ implica un solapamiento mayor que el enlace π. Como resultado, un doble enlace carbono-carbono ($\sigma + \pi$) es más fuerte que un enlace simple (σ), pero no dos veces más fuerte. (De la Tabla 10.3: C—C, 347 kJ/mol; C═C, 611 kJ/mol; C≡C, 837 kJ/mol).

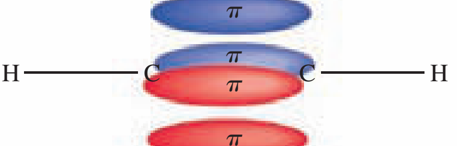
El enlace en el C_2H_2

El enlace en el acetileno, C_2H_2, es semejante al de C_2H_4 pero con las siguientes diferencias: la estructura de Lewis del C_2H_2 se caracteriza por un enlace covalente triple, H—C≡C—H. La molécula es *lineal*, como se deduce de los datos experimentales y de la teoría RPECV. El esquema de hibridación que produce orbitales híbridos con una orientación lineal es *sp*. Los diagramas de orbitales de la capa de valencia que representan la hibridación *sp* son

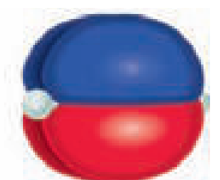
En el enlace triple de la molécula C_2H_2, uno de los enlaces carbono-carbono es un enlace σ y *dos* son enlaces π como se indica en la Figura 11.16.



Formación de enlaces σ



Formación de enlaces π



Orbitales π calculados del acetileno

▲ FIGURA 11.16
Enlaces σ y π en la molécula de C_2H_2
El esqueleto de enlaces σ une los átomos H—C—C—H a través de orbitales 1*s* de los átomos de H y orbitales *sp* de los átomos de C. Hay dos enlaces π. Cada enlace π consta de dos segmentos paralelos con forma de cigarro puro. Los cuatro segmentos que se muestran se fusionan formando una corona cilíndrica con el enlace σ carbono-carbono como eje. El modelo calculado se muestra a la derecha.

EJEMPLO 11.3 Esquemas de hibridación que contienen enlaces σ y π.

El gas formaldehído, H_2CO, se utiliza en la fabricación de plásticos; en disolución acuosa es el conocido conservante biológico denominado formol. Describa la geometría molecular y el esquema de enlace para la molécula de H_2CO.

Planteamiento

El número de grupos de electrones alrededor de los átomos centrales indica el número de orbitales atómicos que se hibridan. El átomo de carbono en el formaldehído contiene tres grupos de electrones (recuerde que un doble enlace se cuenta como un grupo) que significa que se hibridan tres orbitales atómicos para formar tres orbitales sp^2. Vamos a seguir el procedimiento que se muestra en la Figura 11.13.

Resolución

1. **Escriba la estructura de Lewis.** C es el átomo central y H y O son los átomos terminales. El número total de electrones de valencia es 12. Observe que esta estructura requiere un doble enlace carbono-oxígeno.

```
      H
      |      ..
  H — C = O:
```

2. **Determine la geometría de los grupos de electrones del átomo central.** El esqueleto de enlaces σ se basa en la existencia de tres grupos de electrones alrededor del átomo de C central. La teoría RPECV basándose en la distribución de tres grupos de electrones, sugiere una molécula trigonal-plana con ángulos de enlace de 120°.

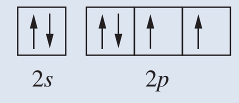
3. **Identifique el esquema de hibridación que origina la geometría de los grupos de electrones.** Una orientación trigonal plana de orbitales se asocia con orbitales híbridos sp^2.

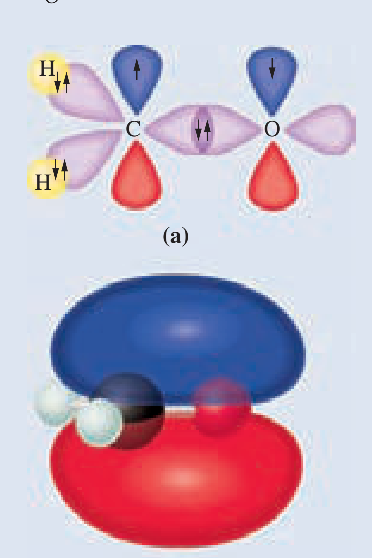
4. **Identifique los orbitales del átomo central implicados en el solapamiento de orbitales**. La hibridación del átomo de C produce el conjunto de orbitales $sp^2 + p$, como en el C_2H_4. Dos de los orbitales híbridos sp^2 se utilizan para formar enlaces σ con los átomos de H. El orbital híbrido sp^2 restante se utiliza para formar un enlace σ con el oxígeno. El orbital p no hibridado del átomo de C se utiliza para formar un enlace π con el O.

Capa de valencia del átomo de C: [↑][↑][↑] [↑]

sp^2 $2p$

5. **Dibuje un esquema de los orbitales enlazantes del átomo central y los átomos terminales.** Los orbitales enlazantes del átomo de C central se describen en la Figura 11.17(a). Los orbitales híbridos sp^2 se muestran en color morado y los orbitales p puros en azul y rojo. Los átomos de H tienen solamente orbitales 1s disponibles para el enlace. Para el oxígeno se puede utilizar un orbital 2p semilleno para el solapamiento frontal en el enlace σ con el carbono y un orbital 2p semilleno para participar en el solapamiento lateral que conduce a un enlace π. Así, el diagrama de orbitales de la capa de valencia que podemos utilizar para el oxígeno es





▲ FIGURA 11.17
El enlace y la estructura de la molécula de H_2CO. Ilustración del Ejemplo 11.3. **(a)** El átomo de C utiliza el conjunto de orbitales $sp^2 + p$, el átomo de H los orbitales 1s, y el átomo de O dos orbitales 2p semillenos. Para simplificar, solo se muestran los orbitales enlazantes de las capas de valencia. **(b)** Orbital π calculado para el grupo CO.

Conclusión

La Figura 11.17(b) muestra un esquema tridimensional que representa el enlace y la estructura de la molécula de formaldehído.

Uno de los propósitos principales de la hibridación de orbitales es describir la geometría molecular (por ejemplo, ángulos de enlace), por lo que generalmente aplicamos los esquemas de hibridación solamente a los átomos centrales aunque también puede utilizarse la hibridación de los átomos terminales (excepto el H).

La molécula H_2CO tiene cuatro enlaces alrededor del átomo de carbono (tres enlaces σ y un enlace π). Estos cuatro enlaces se utilizan para formar enlaces con tres grupos: dos átomos de H y un átomo de O. Para determinar la geometría de grupos de electrones y ángulos de enlace alrededor de un átomo particular, nos centramos en el número de enlaces σ y pares solitarios, en el caso de que existan.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Describa un esquema de enlace aceptable y la geometría molecular del dimetiléter, CH_3OCH_3.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ácido acético es el componente ácido del vinagre y su fórmula es CH_3COOH. Describa la geometría molecular y el esquema de enlace para esta molécula.

▶ FIGURA 11.18
Representación esquemática del enlace en la molécula de H_2CO

No es fácil dibujar el solapamiento de orbitales en tres dimensiones como en la Figura 11.17(b). En la Figura 11.18 se muestra una representación más sencilla en dos dimensiones para el esquema de enlace del formaldehído. Los enlaces entre los átomos se representan por líneas rectas, llevan la etiqueta σ o π, y se indican los orbitales que solapan.

Para describir un enlace hemos insistido en que la primera etapa es dibujar la estructura de Lewis. A veces, el punto de partida es una descripción de la especie obtenida *experimentalmente.* El Ejemplo 11.4 ilustra un caso de este tipo.

EJEMPLO 11.4 Selección de hibridación y enlace con ayuda de datos experimentales

El ácido fórmico, HCOOH, es una sustancia irritante que liberan las hormigas cuando pican (en latín *formica, hormiga*). A continuación se da una fórmula estructural con ángulos de enlace. Proponga un esquema de hibridación y de enlace consistente con esta estructura.

Planteamiento

Cuando se dan los ángulos de enlace para una molécula, sabemos el esquema de hibridación de cada átomo; por ejemplo, si el ángulo de enlace es próximo a 109,5°, se espera una hibridación sp^3.

Resolución

El ángulo de enlace H—C—O de la izquierda es de 118°, que es muy próximo al ángulo de 120° para la distribución trigonal-plana de tres grupos de electrones. Esto requiere una hibridación sp^2 para el átomo de C. El ángulo de enlace O—C—O de 124° también está próximo al ángulo de 120° esperado para la hibridación sp^2. El ángulo de enlace C—O—H es 108°, próximo a ángulo tetraédrico, 109,5°. El átomo de O de la derecha utiliza una hibridación sp^3. Los cuatro enlaces σ y un enlace π, y los solapamientos de orbitales correspondientes, se indican en la Figura 11.19.

▲ FIGURA 11.19
Enlace y estructura de la molécula HCOOH. Ilustración del Ejemplo 11.4

Conclusión

La estructura que se muestra en la Figura 11.19 no indica los pares de electrones solitarios; están implícitos. Podemos deducir la presencia de pares de electrones solitarios a partir de los ángulos de enlace observados. A partir de la estructura del esqueleto de esta molécula se deduce la hibridación sp^3 para el átomo de oxígeno utilizando la estructura de Lewis y la teoría RPECV.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El acetonitrilo es un disolvente industrial. Proponga un esquema de hibridación y de enlace consistente con su estructura:

EJEMPLO PRÁCTICO B: A partir de una referencia bibliográfica sobre estructuras moleculares, se han tomado los siguientes datos para el monóxido de dinitrógeno (óxido nitroso), N_2O: longitudes de enlace: N—N = 113 pm; N—O = 119 pm; ángulo de enlace: 180°. Demuestre que la estructura de Lewis de N_2O es un híbrido de resonancia de dos estructuras, y describa un posible esquema de hibridación y enlace para cada una de ellas.

11.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La fórmula de la molécula de diazina es N_2H_2. ¿Cuál es la hibridación del nitrógeno? ¿Contiene un doble o triple enlace?

11.5 Teoría de orbitales moleculares

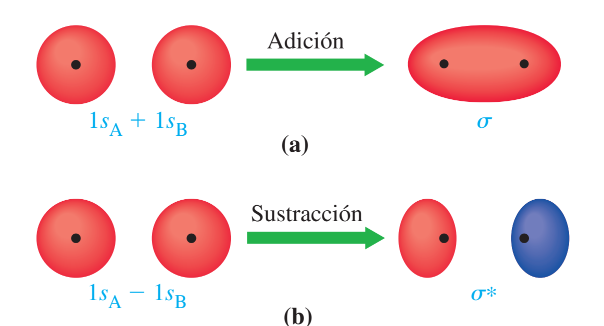
Las estructuras de Lewis, la teoría RPECV y el método de enlace de valencia forman una poderosa combinación para describir el enlace covalente y las estructuras moleculares. Los resultados son satisfactorios para la mayor parte de nuestros propósitos. Sin embargo, a veces, los químicos necesitan una mayor comprensión de las estructuras y las propiedades de lo que estos métodos proporcionan. Por ejemplo, ninguno de estos métodos proporciona una explicación de los espectros electrónicos de las moléculas, del paramagnetismo del oxígeno o de la estabilidad de la especie H_2^+. Para responder a estas cuestiones necesitamos describir el enlace químico mediante un método diferente.

Este método, llamado **teoría de orbitales moleculares,** empieza con una descripción sencilla de las moléculas pero rápidamente resulta complejo en los detalles. Aquí, solo podemos dar una visión general. La teoría asigna los electrones de una molécula a una serie de orbitales que pertenecen a la molécula como un todo, que son los llamados orbitales moleculares. Del mismo modo que los orbitales atómicos, los orbitales moleculares son funciones matemáticas, y se pueden relacionar con la probabilidad de encontrar a los electrones en ciertas regiones de una molécula. Como sucede también con los orbitales atómicos, un orbital molecular solo puede contener dos electrones, y estos electrones deben tener espines opuestos.

Al comienzo de este capítulo, se describió la aproximación de dos átomos de H para formar un enlace químico (*véase* la Figura 11.2). ¿Qué les sucede a los orbitales atómicos cuando los dos átomos de H se unen para formar un enlace químico? Cuando los átomos se aproximan, las dos funciones de onda 1s se combinan e interfieren de forma constructiva o destructiva. La interferencia constructiva corresponde a la adición de las dos funciones matemáticas (el signo positivo significa las ondas en fase). La interferencia destructiva corresponde a la sustracción de dos funciones matemáticas (el signo negativo significa que las ondas no están en fase). Estos dos tipos de combinación se muestran en la Figura 11.20.

¿Cómo interpretamos estos dos diferentes tipos de combinación de funciones de onda? La interferencia constructiva (adición) de las dos funciones de onda conduce a una mayor probabilidad de encontrar el electrón entre los núcleos. El aumento de densidad de carga electrónica entre los núcleos hace que se atraigan más entre sí, formando un enlace químico. La probabilidad electrónica o densidad de carga electrónica en el orbital σ_{1s}, es $(1s_A + 1s_B)^2$, el cuadrado de la nueva función $(1s_A + 1s_B)$, donde $1s_A$ y $1s_B$ son los dos orbitales 1s de los dos átomos de H. El cuadrado es $1s_A^2 + 1s_B^2$ *más* el término extra $2 \times 1s_A\ 1s_B$ que es la densidad de carga extra entre los núcleos.

El resultado de esta interferencia constructiva es un **orbital molecular enlazante** porque produce una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos. Una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos atómicos reduce las repulsiones entre los núcleos con carga positiva y ocasiona un enlace fuerte. Este orbital molecular enlazante, designado σ_{1s} tiene una energía *menor* que los orbitales atómicos 1*s*.



◀ FIGURA 11.20
Formación de orbitales enlazantes y antienlazantes
(a) La adición de dos orbitales 1*s* en fase para formar un orbital molecular σ_{1s}. Este orbital produce densidad electrónica entre los núcleos, dando lugar a un enlace químico. **(b)** La adición de dos orbitales 1*s* fuera de fase para formar un orbital antienlazante σ^*_{1s}. Este orbital tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear, como todos los orbitales antienlazantes.

El orbital molecular formado por la interferencia destructiva (sustracción) de los dos orbitales 1*s* conduce a una probabilidad electrónica reducida entre los núcleos. Esto produce un **orbital molecular antienlazante**, designado por un asterisco (*), porque produce una densidad electrónica muy baja entre los dos núcleos. La probabilidad electrónica o densidad de carga electrónica en el orbital σ^*_{1s} es $(1s_A - 1s_B)^2$, el cuadrado de la nueva función $(1s_A - 1s_B)$ donde $1s_A$ y $1s_B$ son los orbitales 1*s* de los dos átomos de H. El cuadrado es $1s_A^2 + 1s_B^2$ *menos* el término extra $2 \times 1s_A\ 1s_B$, que es la pérdida de densidad de carga entre los núcleos. Observe que $-2 \times 1s_A\ 1s_B$ aquí, contrarresta exactamente la densidad extra $(+2 \times 1s_A 1s_B)$ en el orbital molecular formado por adición de las funciones atómicas.

Con una densidad de carga electrónica baja entre los núcleos atómicos, los núcleos no están apantallados entre sí, produciéndose fuertes repulsiones y el enlace se debilita, de ahí el término «antienlazante». Este orbital molecular antienlazante, designado σ^*_{1s} posee una energía *mayor* que la de los orbitales atómicos 1*s*.

La combinación de dos orbitales 1*s* de átomos de H en dos orbitales moleculares en una molécula H_2 se resume en la Figura 11.21.

Ideas básicas en relación con los orbitales moleculares

► La teoría de orbitales moleculares establece que el número de orbitales moleculares formados es igual al número de orbitales atómicos combinados.

A continuación se muestran algunas ideas útiles sobre los orbitales moleculares y la forma de asignar los electrones a dichos orbitales.

1. El número de orbitales moleculares (OM) que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Cuando dos orbitales atómicos se combinan, se forman dos orbitales moleculares, uno de los cuales es un OM *enlazante* con una energía *menor* que la de los orbitales atómicos. El otro es un OM *antienlazante* con una energía *mayor*.

Orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno separados | Orbitales moleculares de la molécula de H_2 | Desidad de carga electrónica (probabilidad) a lo largo de la línea que une los dos núcleos de hidrógeno: A y B | Diagrama de niveles de energía

▲ FIGURA 11.21
La interacción de dos átomos de hidrógeno según la teoría molecular
La energía del orbital molecular enlazante σ_{1s} es más baja, y la del orbital molecular antienlazante σ^*_{1s} más alta, que las energías de los orbitales atómicos 1*s*. La densidad de carga electrónica en un orbital molecular enlazante es alta en la región internuclear. En un orbital antienlazante es alta en las zonas de la molécula alejadas de la región internuclear.

3. En las configuraciones del estado fundamental, los electrones se colocan en los OM disponibles de energía más baja.
4. El número máximo de electrones en un OM dado es dos (principio de exclusión de Pauli, página 339).
5. En las configuraciones del estado fundamental los electrones se colocan en los OM de idéntica energía de forma *individual* antes de emparejarse (regla de Hund, página 339).

Una especie molecular estable, tiene más electrones en orbitales enlazantes que en antienlazantes. Por ejemplo, si el exceso de electrones enlazantes sobre los antienlazantes es *dos*, corresponde a un enlace covalente *simple* en la teoría de Lewis. En la teoría de orbitales moleculares, se dice que el orden de enlace es 1. **Orden de enlace** es la mitad de la diferencia entre el número de electrones enlazantes y antienlazantes, (e^-) es decir,

$$\text{orden de enlace} = \frac{\text{n.° de } e^- \text{ en OM enlazantes} - \text{n.° de } e^- \text{ en OM antienlazantes}}{2} \quad \textbf{(11.1)}$$

RECUERDE

que la Ecuación (11.1) solo es válida para moléculas diatómicas.

Moléculas diatómicas de los elementos del primer período

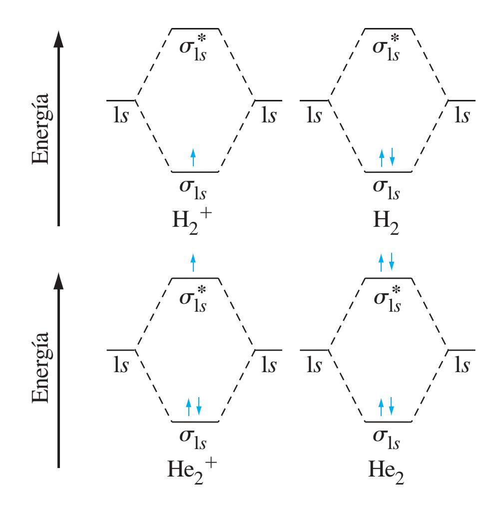
Vamos a utilizar las ideas que se acaban de indicar para describir algunas especies moleculares de los elementos del primer período, H y He (*véase* la Figura 11.22).

H_2^+. Esta especie tiene un único electrón. Este electrón se coloca en el orbital σ_{1s}, que es un orbital molecular enlazante. Con la Ecuación (11.1) vemos que el orden de enlace es $(1 - 0)/2 = \frac{1}{2}$. Esto es equivalente a un electrón o «*medio*» enlace, un tipo de enlace que no se puede describir fácilmente con la teoría de Lewis.

H_2. Esta molécula tiene dos electrones, ambos en el orbital σ_{1s}. El orden de enlace es $(2 - 0)/2 = 1$. Con la teoría de Lewis y el método de enlace de valencia describimos el enlace en la molécula de H_2 como un enlace covalente simple.

He_2^+. Este ion tiene tres electrones. Dos electrones están en el orbital σ_{1s} y uno en el orbital σ^*_{1s} Esta especie existe en forma de ion estable con un orden de enlace de $(2 - 1)/2 = \frac{1}{2}$.

He_2. Dos electrones están en el orbital σ_{1s} y dos en el σ^*_{1s}. El orden de enlace es $(2 - 2)/2 = 0$. No se forma enlace. La molécula He_2 no es una especie estable.



▲ FIGURA 11.22
Diagramas de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas y iones de los elementos del primer período
Los niveles de energía 1*s* de los átomos separados se muestran a la izquierda y derecha de cada diagrama. Los segmentos en el centro representan los niveles de energía de los orbitales moleculares, siendo más bajos que los niveles 1*s* para σ_{1s} y más altos para σ^*_{1s}.

EJEMPLO 11.5 Relación entre la energía de enlace y orden de enlace

La energía de enlace de la molécula H_2 es 437 kJ/mol. Estime las energías de enlace de H_2^+ y He_2^+.

Planteamiento

La fuerza de un enlace es directamente proporcional a su orden de enlace. Si duplicamos el orden de enlace, duplicamos la fuerza (aproximadamente).

Resolución

El orden de enlace en H_2 es 1, equivalente a un enlace simple. En H_2^+ y He_2^+ el orden de enlace es $\frac{1}{2}$. Se podría esperar que las energías de enlace de estas dos especies fueran aproximadamente la mitad que la de H_2, aproximadamente 220 kJ/mol.

Conclusión

Las energías de enlace reales son 255 kJ/mol y 251 kJ/mol para H_2^+ y He_2^+, respectivamente, mostrando que la aproximación es razonable.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La energía de enlace de Li_2 es 106 kJ/mol. Estime la energía de enlace de Li_2^+.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cree que el ion H_2^- es estable? Justifique la respuesta.

11.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una molécula de H_2 en su estado fundamental puede absorber radiación electromagnética para formar el ion H_2^+ o pasar a un estado excitado con un electrón promovido al orbital σ^*_{1s}. ¿Qué proceso requiere mayor cantidad de energía? ¿Qué especie es más estable?

Orbitales moleculares de los elementos del segundo período

Para las moléculas diatómicas y los iones de H y He había que combinar solamente orbitales 1*s*. En el segundo período la situación es más interesante porque se dispone de orbitales 2*s* y 2*p*. Como resultado se forman *ocho* orbitales moleculares y a continuación vamos a ver cómo se deducen.

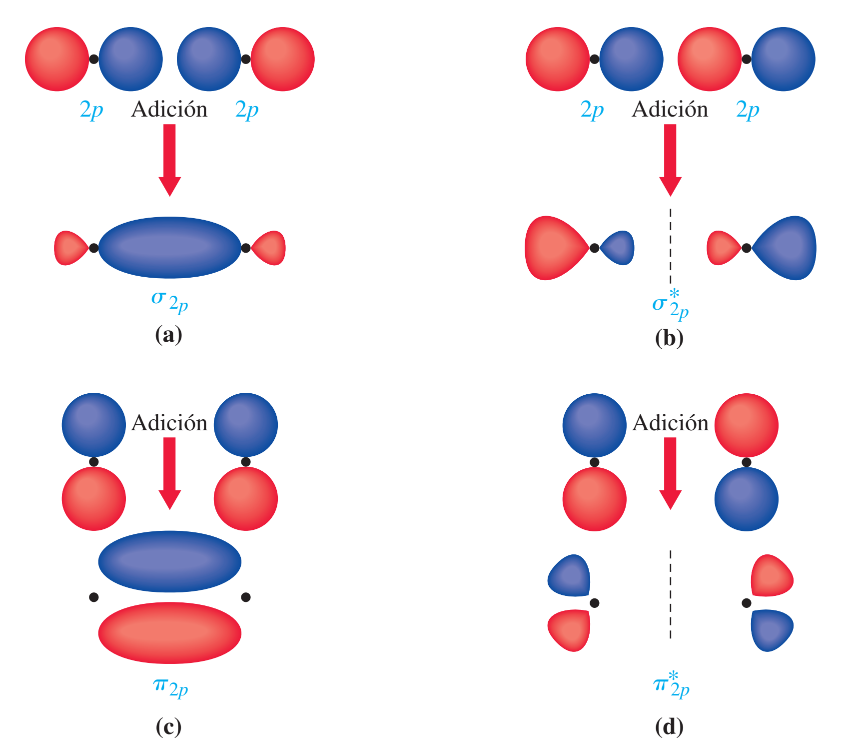
Los orbitales moleculares formados por combinación de orbitales atómicos 2*s* son semejantes a los obtenidos a partir de orbitales atómicos 1*s*, excepto que tienen mayor energía. Sin embargo, cuando se combinan los orbitales atómicos 2*p*, la situación es diferente. Los orbitales atómicos 2*p* se pueden combinar de dos formas posibles como se muestra en la Figura 11.23: de forma frontal o lateral. El mejor solapamiento de los orbitales *p* es a lo largo de una línea recta, es decir, de forma frontal. Esta combinación da lugar a orbitales moleculares de tipo σ: σ_{2p} y σ^*_{2p}. Al formar las combinaciones enlazantes y antienlazantes a lo largo del eje internuclear, debemos tener en cuenta la fase de los orbitales 2*p*. Dibujamos los orbitales moleculares como se muestra en la Figura 11.23(a), con el lóbulo positivo (azul) de cada función apuntando a la región internuclear. Después, puesto que las funciones de onda están en fase, la adición de las dos funciones de onda conduce a un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear y se produce un orbital σ_{2p}. Cuando los dos orbitales atómicos se colocan como en la Figura 11.23(b) con los lóbulos en fase opuesta apuntando a la región internuclear, se forma un plano nodal entre los núcleos, conduciendo a un orbital antienlazante σ^*_{2p}.

▶ En la Figura 11.23 se utilizan los orbitales *p* simplificados en lugar de la representación de la densidad de probabilidad, ya que lo que se quiere resaltar son las fases de los orbitales que se combinan.

RECUERDE que los diferentes colores de los orbitales en las figuras representan las fases de dichos orbitales.

RECUERDE que la sustracción de dos funciones de onda que están en fase es equivalente a *la adición* de las mismas funciones cuando no están en fase.

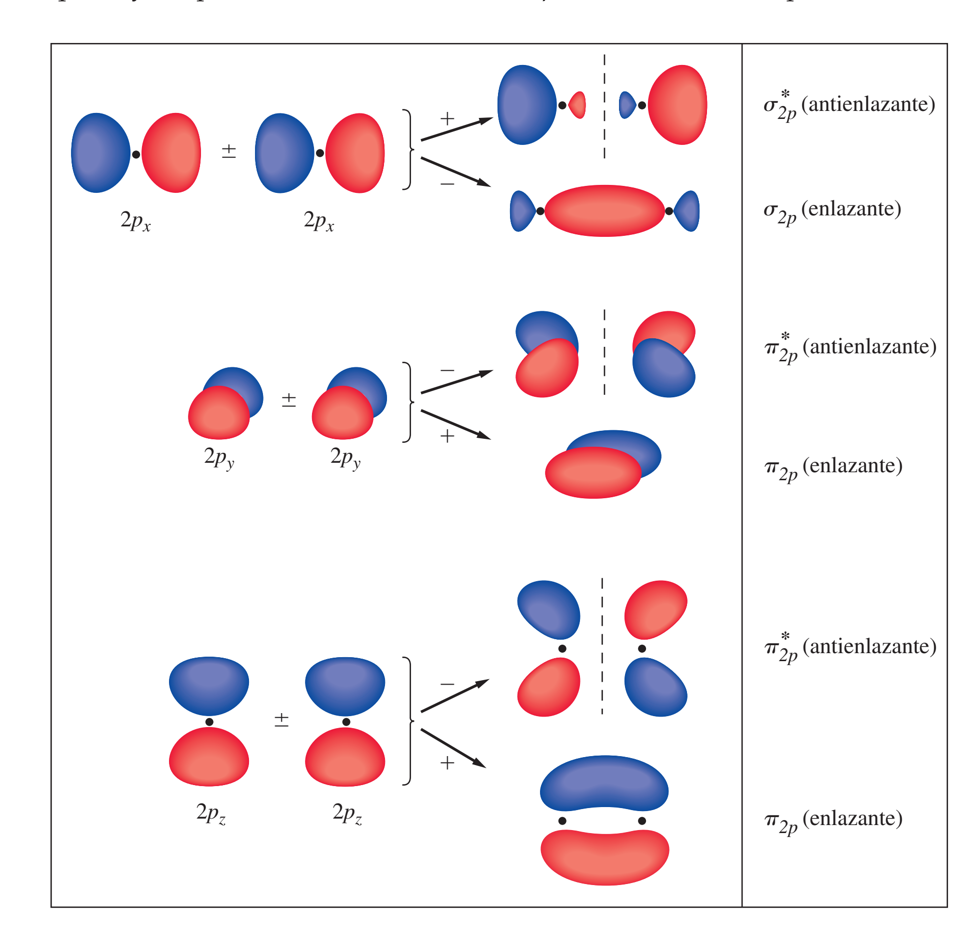
Solamente se pueden combinar un par de orbitales *p* de forma frontal. Los otros dos pares se deben combinar de forma paralela o lateral para formar los orbitales moleculares de tipo π: π_{2p} y π^*_{2p}. Las dos posibles formas de combinación lateral de un par de orbitales 2*p* se muestran en la Figura 11.23 (c y d). El orbital enlazante π_{2p} (*véase* la Figura 11.23c) se forma por adición de un orbital *p* de un núcleo a otro orbital *p* de otro núcleo de tal forma que los lóbulos positivo y negativo de un orbital se encuentren en fase con los lóbulos positivo y negativo del otro orbital *p* del otro núcleo. Esto produce una densidad electrónica adicional entre los núcleos pero de forma mucho menos intensa que en el orbital σ porque la densidad electrónica adicional no se encuentra a lo largo del eje internuclear. Normalmente, el enlace π es más débil que el enlace σ. El orbital antienlazante π^*_{2p}



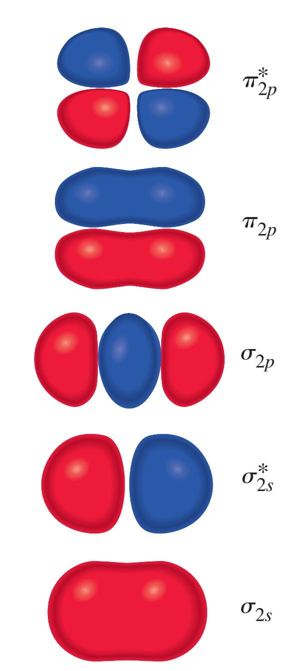
◀ FIGURA 11.23
Formación de orbitales enlazantes y antienlazantes a partir de orbitales 2*p*
(a) La adición de dos orbitales 2*p* en fase a lo largo del eje internuclear para formar el orbital molecular σ_{2p}. Este orbital aumenta la densidad electrónica entre los núcleos, formando un enlace químico. **(b)** La adición de dos orbitales 2*p* con signos opuestos forma un orbital antienlazante σ^*_{2p}. Este orbital tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear, como todos los orbitales antienlazantes. **(c)** La adición de dos orbitales 2*p* en fase en dirección perpendicular al eje internuclear, forma un orbital molecular π_{2p}. Este orbital aumenta la densidad electrónica entre los núcleos, contribuyendo a un enlace químico múltiple. **(d)** La adición de dos orbitales 2*p* con signos opuestos forma un orbital antienlazante π^*_{2p} con un plano nodal.

se forma por sustracción de dos orbitales *p* perpendiculares al eje internuclear como se muestra en la Figura 11.23(d). Ahora, además del plano nodal, que contiene los núcleos, se forma un nodo entre los núcleos y esto es una característica del carácter antienlazante. Hay *cuatro* orbitales moleculares de tipo π (dos enlazantes y dos antienlazantes) porque hay *dos* pares de orbitales atómicos 2*p* situados en forma paralela. En la Figura 11.24

◀ Observe que la asignación del color azul al lóbulo positivo es arbitraria. Lo importante es que los orbitales se encuentran en fase para formar un orbital enlazante.



◀ FIGURA 11.24
Combinación de orbitales atómicos 2*p*
Estos diagramas indican la distribución de carga electrónica para varios orbitales, pero no de forma exacta. Se utiliza una línea discontinua para representar un plano nodal perpendicular al eje internuclear.



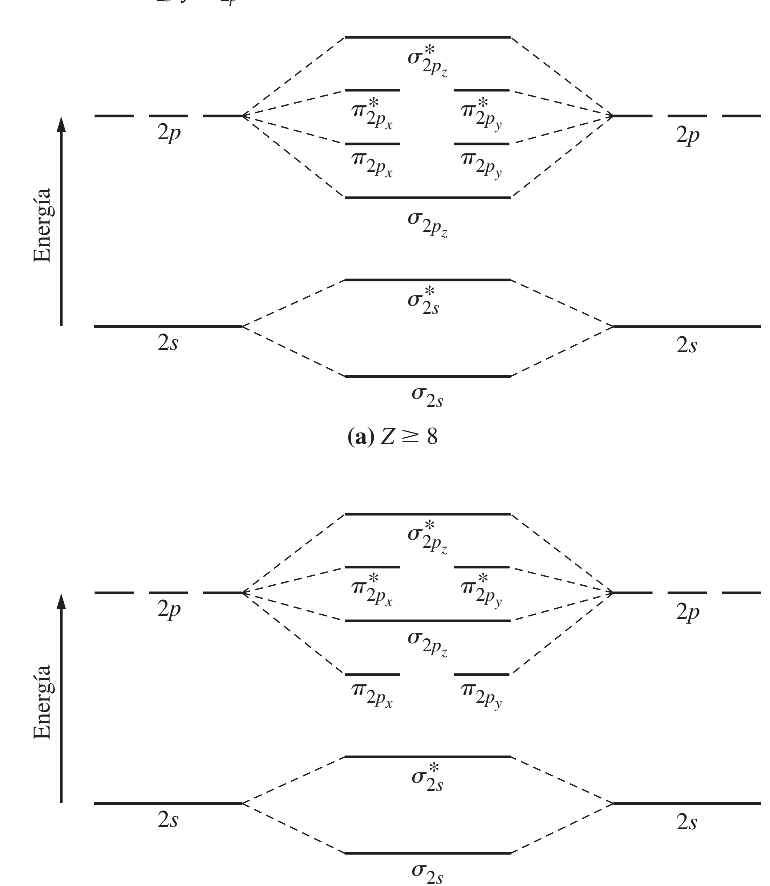
Algunos orbitales moleculares calculados de F_2

se representan las distribuciones de probabilidad aproximadas basadas en las interacciones de los orbitales descritos en la Figura 11.23. De nuevo, vemos que los orbitales moleculares enlazantes suponen una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos atómicos. En los orbitales moleculares antienlazantes, hay planos nodales entre los núcleos, donde la densidad de carga electrónica se hace cero.

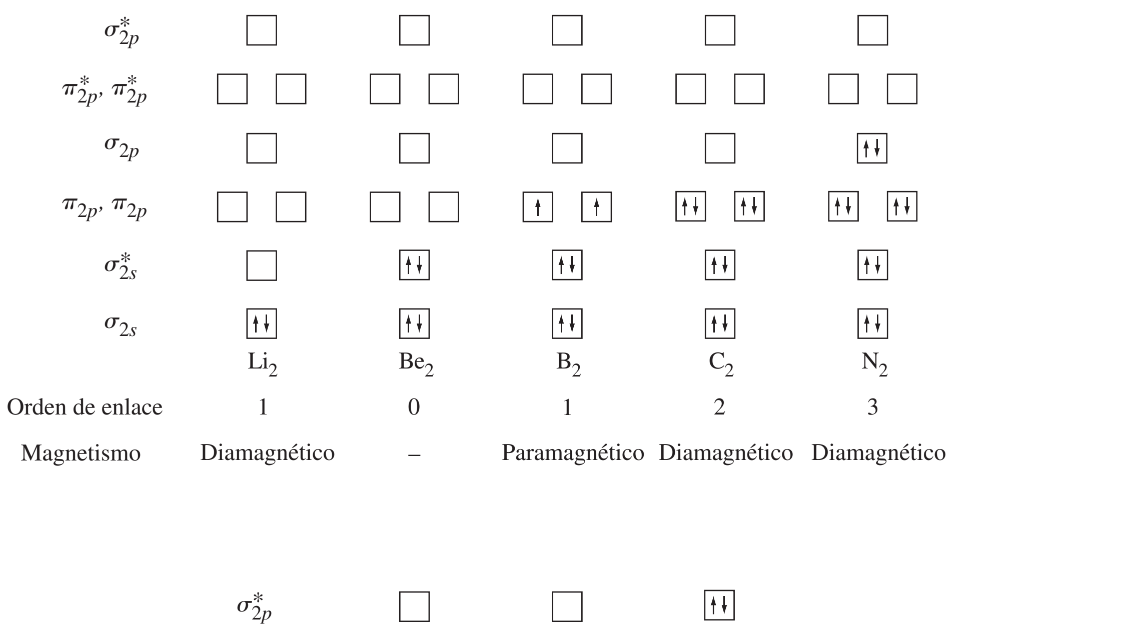
El diagrama de niveles de energía para los orbitales moleculares que se forman a partir de los orbitales atómicos de la segunda capa electrónica principal, está relacionado con los niveles de energía de los orbitales atómicos. Por ejemplo, los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales 2*s* tienen menor energía que los que se forman a partir de los orbitales 2*p*, la misma relación que entre los orbitales atómicos 2*s* y 2*p*. Otra expectativa es que los orbitales enlazantes de tipo σ deberían tener energías más bajas que los de tipo π porque el solapamiento frontal de los orbitales 2*p* debe ser mayor que el lateral y el resultado sería una energía más baja. Esta ordenación se muestra en la Figura 11.25(a). Al construir este diagrama de niveles de energía, hemos hecho el supuesto de que los orbitales *s* se mezclan solamente con orbitales *s* y los orbitales *p* se mezclan solamente con orbitales *p*. Sin embargo, si utilizamos este supuesto para algunas moléculas diatómicas, haremos predicciones que no se ajustan a los resultados experimentales.

Es necesario tener en cuenta que tanto los orbitales 2*s* como los 2*p* forman orbitales moleculares (σ_{2s} y σ_{2p}) cuya densidad electrónica se encuentra en la misma región, entre los núcleos. Estos dos orbitales σ tienen una forma y energía tan semejantes que se mezclan entre sí para formar orbitales σ modificados. Cada uno de estos orbitales modificados σ contienen una fracción de los originales σ_{2s} y σ_{2p}. El orbital σ_{2s} modificado (con algo de participación de σ_{2p}) disminuye de energía, y el orbital σ_{2p} modificado (con algo de participación de σ_{2s}) aumenta de energía dando lugar a un orden diferente de niveles de energía. La cuestión importante de esta mezcla es que el orbital modificado σ_{2p} tiene una energía superior a la de los orbitales π_{2p}(*véase* la Figura 11.25b).

Para los orbitales moleculares en el O_2 y F_2, la situación es la esperada porque la diferencia de energía entre los orbitales 2*s* y 2*p* es grande y se produce poca mezcla de los orbitales *s* y *p*; es decir, los orbitales σ_{2s} y σ_{2p} no se modifican como acabamos de descri-



▶ FIGURA 11.25
Los dos esquemas posibles para los niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas de elementos del segundo período
(a) El orden esperado cuando σ_{2p} se encuentra por debajo de π_{2p}. Este es el orden para los elementos con $Z \geq 8$. **(b)** El orden modificado, debido a la mezcla de los orbitales *s* y *p* cuando σ_{2p} se encuentra por encima de π_{2p}. Este es el orden para elementos con $Z \leq 7$. En esta figura hemos supuesto que el eje z es el eje internuclear.



	O_2	F_2	Ne_2
σ^*_{2p}			↑↓
π^*_{2p}, π^*_{2p}	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2p}, π_{2p}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2p}	↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
Orden de enlace	2	1	0
Magnetismo	Paramagnético	Diamagnético	–

◀ FIGURA 11.26
Diagramas de ocupación de orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo período
En todos los casos, los orbitales moleculares σ_{1s} y σ^*_{1s} se llenan pero no se muestran en el diagrama.

bir. Para otras moléculas diatómicas de elementos del segundo período, por ejemplo C_2 y N_2, los orbitales π_{2p} tienen menor energía que los σ_{2p} porque la diferencia de energía entre los orbitales 2*s* y 2*p* es menor y las interacciones orbitales 2*s*-2*p* afectan a la forma en que se combinan los orbitales atómicos. Esto conduce a los orbitales modificados σ_{2s} y σ_{2p} descritos en el párrafo anterior.

La forma de asignar los electrones a los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas de los elementos del segundo período es la siguiente: empezamos llenando los orbitales σ_{1s} y σ^*_{1s}. Después añadimos electrones en orden de energía creciente a los orbitales moleculares disponibles de la segunda capa principal. La Figura 11.26 muestra las asignaciones de electrones para las moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo período. En esta figura también se muestran algunas propiedades moleculares.

◀ Una molécula diatómica *homonuclear* (X_2) es la que está formada por dos átomos del mismo tipo. En una molécula diatómica *heteronuclear* (XY) los dos átomos son diferentes.

De la misma manera que podíamos ordenar los orbitales atómicos de la capa de valencia de un átomo, podemos también ordenar los orbitales moleculares de la segunda capa de una molécula diatómica en orden de energía creciente. Después, podemos asignar los electrones a esos orbitales obteniendo un *diagrama de orbitales moleculares*. Si asignamos los ocho electrones de valencia de la molécula C_2 al diagrama de la Figura 11.25(a), obtenemos

σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p}	π_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}
↑↓	↑↓	↑↓	↑ ↑		

RECUERDE
que la regla de Hund se aplica a las moléculas igual que a los átomos.

Los datos experimentales indican que la molécula C_2 es diamagnética, no paramagnética, y esta configuración es *incorrecta*. Aquí se ve la importancia del diagrama de ni-

▶ De la misma manera que escribimos el diagrama de orbitales para un átomo y una molécula diatómica, también podemos escribir las configuraciones electrónicas para un átomo y una molécula diatómica. Así, para el estado fundamental del C_2 tenemos $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\pi^4_{2p}$ (omitiendo los orbitales σ formados por los orbitales 1s).

▶ En lugar de escribir el diagrama de orbitales moleculares, podemos escribir la configuración del estado fundamental del O_2 como $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^4_{2p}\pi^{*2}_{2p}$. Cuando escribimos la configuración electrónica de una molécula seguimos el convenio utilizado para escribir la configuración electrónica de un átomo. Es decir, escribimos los orbitales indicando el número de electrones con un superíndice.

veles de energía modificado de la Figura 11.25(b). La asignación de ocho electrones en el siguiente diagrama de orbitales moleculares es consistente con el diamagnetismo observado en el C_2.

↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓			
σ_{2s}	σ^*_{2s}	π_{2p}	σ_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}

Este diagrama de niveles de energía modificado se utiliza para moléculas diatómicas homonucleares de elementos con números atómicos de tres a siete.

La molécula de O_2 con más detalle

La teoría de orbitales moleculares nos ayuda a comprender algunas características de la molécula de O_2 que estaban sin explicar. En la molécula diatómica O_2, cada átomo de O tiene seis electrones de valencia. En el siguiente diagrama de orbitales moleculares vemos que cuando asignamos 12 electrones de valencia a los orbitales moleculares la molécula tiene *dos electrones desapareados*. Esto explica el paramagnetismo del O_2 (*véase* la Sección 10.2)

O_2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	↑ ↑	
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p}	π_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}

Hay ocho electrones de valencia en orbitales enlazantes y cuatro en orbitales antienlazantes de forma que el orden de enlace es dos. Un orden de enlace dos corresponde a un enlace covalente doble.

EJEMPLO 11.6 Diagrama de orbitales moleculares y determinación del orden de enlace

Represente el enlace en el O_2^+ con un diagrama de orbitales moleculares y determine el orden de enlace en este ion.

Planteamiento

El ion O_2^+ tiene 11 electrones de valencia. Se pueden asignar a los orbitales moleculares disponibles de acuerdo con las ideas establecidas en esta misma Sección 11.5. De forma alternativa, en el diagrama de orbitales moleculares dado en la Ecuación (11.2), se puede eliminar un electrón de un orbital.

Resolución

En el siguiente diagrama hay un exceso de *cinco* electrones enlazantes sobre los antienlazantes. El orden de enlace es 2.5.

O_2^+	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	↑	
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p}	π_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}

Conclusión

La configuración electrónica del O_2^+ es $\sigma^2_{2s}\sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_{2p}\pi^4_{2p}\pi^{*1}_{2p}$. Observe que en esta molécula diatómica, el diagrama de orbitales moleculares se utiliza sin la mezcla 2s-2p ya que en el oxígeno la separación 2s-2p es grande.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Tomando como referencia la Figura 11.26, escriba un diagrama de orbitales moleculares, determine el orden de enlace y escriba las configuraciones electrónicas de **(a)** N_2^+; **(b)** Ne_2^+; **(c)** C_2^{2-}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Las longitudes de enlace para O_2^+, O_2, O_2^- y O_2^{2-} son 112, 121, 128 y 149 pm, respectivamente. ¿Son consistentes estas longitudes de enlace con el orden de enlace determinado a partir del diagrama de orbitales moleculares? Explíquelo.

11.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la teoría del enlace de valencia, los enlaces π siempre van acompañados por un enlace σ. ¿Puede decirse lo mismo de la teoría de orbitales moleculares para moléculas diatómicas?

Moléculas diatómicas heteronucleares

Las ideas desarrolladas para las especies diatómicas homonucleares pueden ampliarse, con cuidado, para darnos una idea del enlace en las especies diatómicas heteronucleares.

Vamos a considerar la molécula de monóxido de carbono, CO, para ilustrar cómo se construye un diagrama de orbitales moleculares para una molécula diatómica heteronuclear. El primer objetivo es decidir si hay mezcla 2*s*-2*p* basándonos en la variación de Z_{ef} a lo largo del período. El valor de Z_{ef} del carbono es mucho menor que el del oxígeno, de forma que los orbitales 2*s* y 2*p* del carbono tienen mayor energía que los del oxígeno. Esto indica que las contribuciones de cada átomo a los orbitales moleculares no serán iguales (esto lo discutiremos con más detalle, más adelante). Además, la separación 2*s*-2*p* en el carbono es mucho menor que en el oxígeno, de forma que se espera que se produzca la mezcla 2*s*-2*p* en los orbitales σ.

En la Figura 11.27 se muestran los orbitales del CO. Como resultado de la mezcla de los orbitales 2*s* y 2*p*, el tercer orbital σ, orbital 3σ, tiene una energía mayor que los orbitales π_{2p} y por tanto el *orbital molecular más alto ocupado* (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) es 3σ. Esta figura no muestra las contribuciones individuales de los orbitales atómicos del carbono y el oxígeno a los orbitales 3σ, o a los otros orbitales σ. Para visualizar los orbitales moleculares σ debemos utilizar los resultados de los cálculos mecanocuánticos. Estos resultados se muestran en la Figura 11.27, donde son evidentes dos características interesantes. En primer lugar, el orbital HOMO (3σ) está controlado por el orbital 2*s* del oxígeno y es fundamentalmente no enlazante. En segundo lugar, el orbital 1σ está controlado por el orbital 2*s* del oxígeno y también es fundamentalmente no enlazante. Un *orbital molecular no enlazante* tiene la misma energía que los orbitales atómicos de los que está formado y ni aumenta ni disminuye con la formación del enlace. El enlace en el CO procede de dos electrones en el orbital 2σ y dos pares de electrones en los orbitales degenerados 1π produciendo un orden de enlace efectivo de 3. Por tanto la configuración del CO (ignorando los orbitales 1*s*) puede escribirse de la siguiente manera:

$$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$$

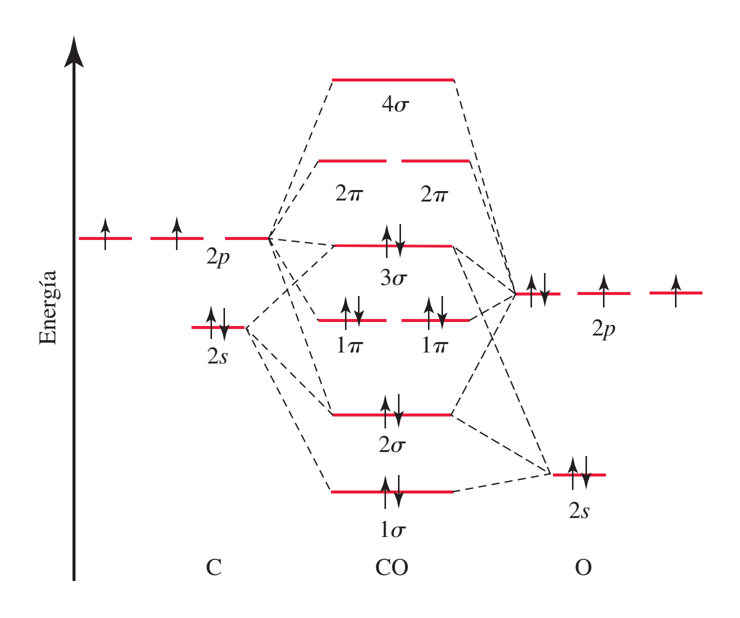
donde, como hemos indicado anteriormente, hemos perdido las designaciones como σ_{2s}, que procede de mezclar 2*s* y 2*p*. Como aproximación, pretendemos mantener estas designaciones y escribir las configuraciones de la siguiente manera.

$$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} 1\pi^4 \sigma_{2p}^2$$

◀ Para una discusión de la estructura de los orbitales del CO, véase la sección Atención a… del Capítulo 11, Espectroscopia Fotoelectrónica en la dirección del Mastering Chemistry, www.masteringchemistry.com.

Esta configuración también conduce a un orden de enlace de 3, pero el origen del enlace químico es erróneo. Teniendo esto en cuenta, todavía podemos utilizar este método para estimar los órdenes de enlace. Cuando se considera el radical libre NO, el electrón extra se encuentra en el orbital 2π y la configuración es

$$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1$$



◀ FIGURA 11.27
El diagrama de orbitales moleculares para el CO
Observe que los orbitales moleculares del CO están ordenados de la misma forma que los orbitales moleculares en la Figura 11.25(b). Los orbitales σ para el CO están etiquetados 1σ, 2σ, 3σ y 4σ, porque estos orbitales son mezclas de orbitales 2*s* y 2*p* procedentes del C y del O.

El orden de enlace es 2,5. Se espera que la energía de enlace en el NO sea menor que en el CO, como se observa experimentalmente.

EJEMPLO 11.7 Configuraciones electrónicas de especies diatómicas heteronucleares

Escriba los orbitales moleculares para el ion cianuro, CN^-, y determine el orden de enlace de este ion.

Planteamiento

El ion CN^- es isoelectrónico con el CO. En ambas moléculas, los dos elementos tienen una separación 2*s*-2*p* pequeña de forma que se espera una mezcla 2*s*-2*p*. El orbital 3σ tiene mayor energía que los orbitales 1π.

Resolución

El número de electrones de valencia que hay que asignar en los orbitales moleculares es 10 (4 + 5 + 1). Debido a la mezcla 2*s*-2*p*, utilizamos el orden modificado de orbitales moleculares y escribimos la configuración del CN^- como sigue

$$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$$

O bién , como una aproximación

$$\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} 1\pi^4 \sigma_{2p}^2$$

Que da un orden de enlace de $(2 + 4 + 2 - 2)/2 = 3$.

Conclusión

Como se esperaba, el orden de enlace del CN^- es 3, igual que en la molécula isoelectrónica CO. Además, la estructura de Lewis también da un triple enlace.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la configuración electrónica para CN^+, y determine el orden de enlace.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la configuración electrónica para BN, y determine el orden de enlace.

11.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Espera que el NeO sea una molécula estable?

11.6 Electrones deslocalizados. El enlace en la molécula de benceno

► El término *aromático* se refiere a la fragancia de los aromas asociados con algunos (pero no todos) de estos compuestos.

▲ Dame Kathleen Londsdale determinó por primera vez la estructura cristalina del benceno por rayos X. Su experimento demostró que la molécula de benceno es plana, como estaba previsto por la teoría.

En la Sección 11.4 se analizaron los enlaces π localizados, como los del etileno, C_2H_4. Algunas moléculas como el benceno, C_6H_6, y sustancias relacionadas con ella, tienen una red de electrones π, son los compuestos aromáticos. En esta sección consideraremos el enlace en el benceno con las teorías de enlace que hemos estudiado hasta ahora y las conclusiones que alcancemos nos ayudarán también a comprender otros casos de enlace.

El enlace en el benceno

En 1865, Friedrich Kekulé formuló por primera vez una buena propuesta sobre la estructura del benceno. Sugirió que la molécula C_6H_6 consistía en un anillo plano hexagonal de seis átomos de carbono unidos por enlaces covalentes simples y dobles alternativamente. Cada átomo de C se une a otros dos átomos de C y a un átomo de H. Para explicar que los enlaces carbono-carbono son todos semejantes, Kekulé sugirió que los enlaces simples y dobles oscilan continuamente de una posición a otra. Hoy sabemos que las dos posibles estructuras de Kekulé son en realidad estructuras que contribuyen a un híbrido de resonancia. Este punto de vista se sugiere en la Figura 11.28.

Podemos conseguir una mayor comprensión del enlace en la molécula de benceno combinando los métodos de enlace de valencia y de orbitales moleculares. Podemos construir un entorno de enlace σ para la estructura plana observada con ángulos de 120° utilizando hibridación sp^2 para cada átomo de carbono. El solapamiento frontal de los orbitales sp^2 da lugar a enlaces σ. Los seis orbitales 2*p* restantes se utilizan para construir los

◀ FIGURA 11.28
Resonancia en la molécula de benceno y las estructuras de Kekulé
(a) Estructura de Lewis para el C_6H_6, mostrando los enlaces alternados carbono-carbono simples y dobles. **(b)** Dos estructuras equivalentes de Kekulé para el benceno. En cada vértice de la estructura hexagonal hay un átomo de carbono, y cada uno de estos átomos de carbono se enlaza a un átomo de hidrógeno. (Los símbolos para el carbono e hidrógeno así como para los enlaces C—H se omiten habitualmente en estas estructuras). **(c)** Un modelo compacto.

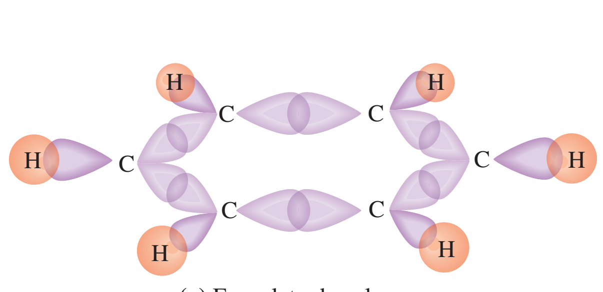
enlaces π deslocalizados. La Figura 11.29 muestra una representación de la teoría de enlace de valencia para el enlace en C_6H_6.

No necesitamos pensar en una oscilación entre dos estructuras (Kekulé) o en un híbrido de resonancia para el benceno. Los enlaces π no están localizados entre átomos de carbono específicos sino que se extienden alrededor del anillo de seis miembros. Para representar este enlace π *deslocalizado* a menudo se escribe el símbolo del benceno como un hexágono con un círculo inscrito dentro de él (*véase* la Figura 11.29c).

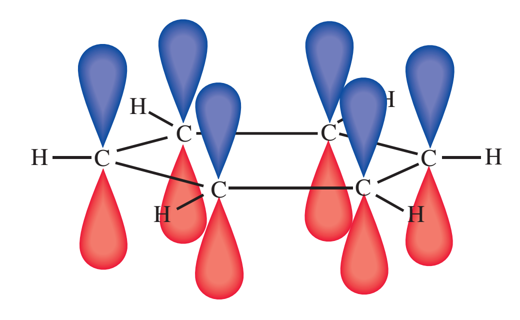
Podemos comprender mejor los enlaces π deslocalizados mediante la teoría de orbitales moleculares. Seis orbitales atómicos $2p$ (*véase* la Figura 11.29b) de los átomos de C se combinan para formar seis orbitales moleculares de tipo π. Tres de estos orbitales moleculares de tipo π son enlazantes y tres antienlazantes. ¿Qué aspecto tienen estos orbitales moleculares π? Recuerde que cuando la energía de los orbitales aumenta, el número de nodos aumenta, de forma que se espera que el orbital molecular π más bajo no poseerá un nodo, como así sucede (*véase* la Figura 11.30a). Los seis orbitales $2p$ están en fase como se indica mediante el color azul de los lóbulos a un lado del entorno de enlaces σ. Los siguientes dos orbitales moleculares π enlazantes tienen cada uno un nodo (línea discontinua en la Figura 11.30a) y en consecuencia tienen la misma energía, es decir que son degenerados (*véase* la Figura 11.30b). El siguiente par de orbitales que son orbitales antienlazantes π, tienen dos nodos y el orbital final tiene tres nodos (*véase* la Figura 11.30a). Los orbitales moleculares π calculados del benceno también se incluyen en la Figura 11.30(c).

Los tres orbitales enlazantes se llenan con seis electrones (un electrón $2p$ de cada átomo de C), y los tres orbitales antienlazantes permanecen vacíos. El orden de enlace asociado con los seis electrones en los orbitales moleculares enlazantes de tipo π es $(6-0)/2=3$. Los tres enlaces se distribuyen entre los seis átomos de C resultando 3/6 o medio enlace entre cada par de átomos de C. Añada a esto los enlaces σ del entorno de enlaces σ y tenemos un orden de enlace de 1,5 para cada enlace carbono-carbono. Esto es exactamente lo que conseguimos también promediando las dos estructuras de Kekulé de la Figura 11.28.

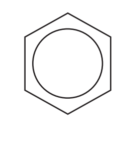
▼ FIGURA 11.29
Enlace en el benceno, C_6H_6, por el método de enlace de valencia
(a) Los átomos de C utilizan orbitales sp^2 y p. Cada átomo de carbono forma tres enlaces σ, dos con átomos de C vecinos en el anillo hexagonal y un tercero con un átomo de H. **(b)** Los orbitales $2p$ sin hibridar de los átomos de C del benceno que producen los enlaces π deslocalizados. **(c)** Debido a que los enlaces π están deslocalizados alrededor del anillo de benceno, la molécula se representa con frecuencia mediante un hexágono con un círculo inscrito en él.



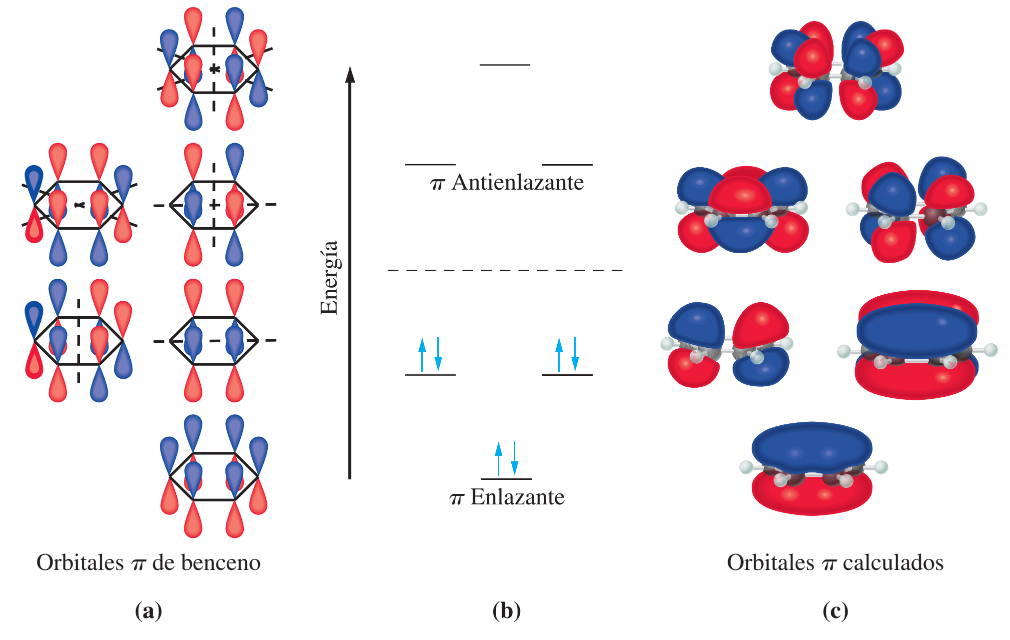
(a) Esqueleto de enlaces σ



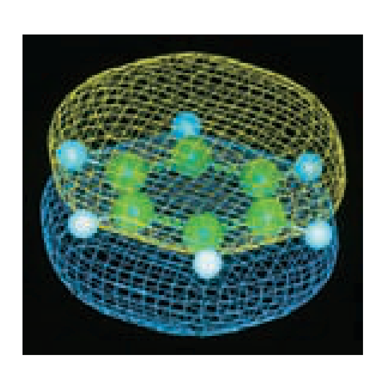
(b) Orbitales $2p$ del carbono utilizados en el enlace π



(c) Representación simbólica



▲ FIGURA 11.30
Diagrama de orbitales moleculares π para el C_6H_6
De los seis orbitales moleculares π, tres son orbitales enlazantes y cada uno se llena con un par de electrones. Los tres orbitales moleculares antienlazantes con una energía más alta, permanecen vacíos.



▲ FIGURA 11.31
Representación de los orbitales moleculares del enlace π en el beceno
Los orbitales moleculares π calculados del benceno.

Los tres orbitales moleculares enlazantes de tipo π en el C_6H_6 describen la distribución de carga electrónica π en la molécula. Podemos imaginar esta distribución como dos regiones en forma de rosquilla, una por encima y otra por debajo del plano de los átomos de C y H. Debido a que los orbitales se extienden entre los seis átomos de C en lugar de estar concentrados entre pares de átomos de C, estos orbitales se llaman **orbitales moleculares deslocalizados**. En la Figura 11.31 se muestran estos orbitales moleculares deslocalizados en la molécula de benceno. Los mapas de potencial electrostático del benceno mostrados al comienzo de este capítulo también muestran la densidad de carga negativa por encima y por debajo del plano de la molécula de benceno.

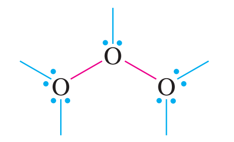
Otras estructuras con orbitales moleculares deslocalizados

Utilizando enlaces deslocalizados podemos evitar escribir dos o más estructuras que contribuyen al híbrido de resonancia, como a menudo se requiere en la teoría de Lewis. Considere la molécula de ozono, O_3 que utilizamos para introducir el concepto de resonancia en la Sección 10.5. En lugar del híbrido de resonancia basado en estas estructuras

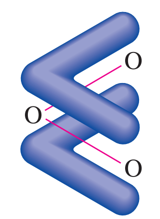
$$\mathrm{O{=}O{-}O} \longleftrightarrow \mathrm{O{-}O{=}O}$$

podemos escribir la estructura única que se muestra en la Figura 11.32. Las ideas que conducen a la Figura 11.32 son las siguientes.

1. Con la teoría RPECV se predice una geometría de grupos de electrones trigonal-plana (el ángulo de enlace medido es 117°). La hibridación elegida para el átomo de O central es sp^2 y aunque normalmente no es necesario utilizar hibridación para los átomos terminales, esta estructura se simplifica si suponemos hibridación sp^2 también para los átomos de O terminales. Así, cada átomo de O utiliza el conjunto de orbitales $sp^2 + p$.
2. De los 18 electrones de valencia del O_3, asignamos 14 a los orbitales híbridos sp^2 del entorno de enlaces σ. Cuatro de estos electrones son enlazantes (rojo) y diez están como pares de electrones solitarios (azul).

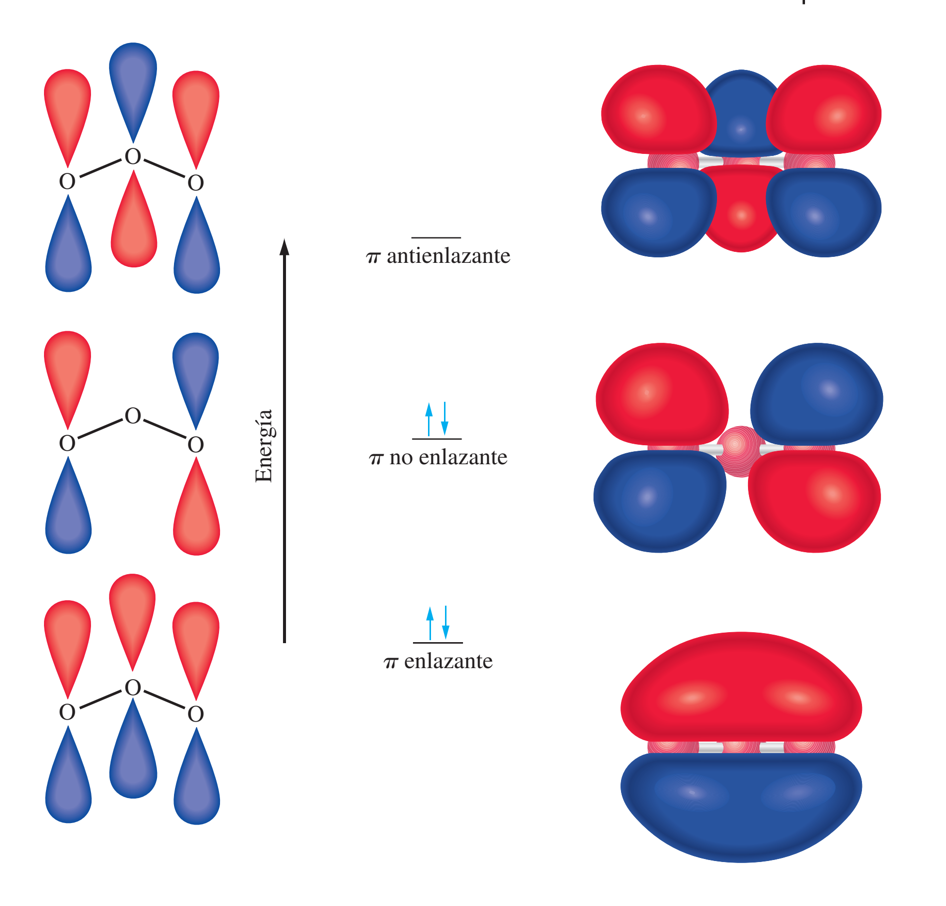


(a) esqueleto de enlaces σ



(b) Orbital molecular deslocalizado π

▲ FIGURA 11.32
Estructura de la molécula de ozono, O_3
(a) El entorno de enlaces σ y la asignación de pares de electrones enlazantes (|) y pares solitarios (:) a los orbitales híbridos sp^2 se discute en los apartados 1 y 2. **(b)** Los orbitales moleculares π y las asignaciones de electrones en ellos se discute en los apartados 3 y 4.



◀ FIGURA 11.33
Orbitales enlazantes π de la molécula de ozono O_3
El orbital molecular enlazante π con todos los orbitales 2*p* con el mismo signo. El orbital molecular antienlazante π con los tres orbitales 2*p* con signos opuestos. El orbital molecular no enlazante π tiene un nodo simple y con contribución cero del átomo central a la función de onda. Este orbital se denomina no enlazante porque no hay nodo ni región de mayor densidad electrónica entre el átomo central y sus vecinos. El orbital no enlazante tiene la misma energía que los orbitales originales 2*p* de los átomos de oxígeno, mientras que el orbital molecular antienlazante π está estabilizado respecto a los orbitales originales y el orbital antienlazante π está desestabilizado en una cantidad igual con respecto a los orbitales originales 2*p*. El diagrama de niveles de energía se muestra en el centro de la Figura con los orbitales moleculares calculados π a la derecha.

3. Los tres orbitales 2*p* sin hibridar se combinan para formar *tres* orbitales moleculares del tipo π (*véase* la Figura 11.33). Uno de estos orbitales es un orbital molecular enlazante y el segundo es antienlazante. El tercero es de un tipo que describimos en la Sección 11.5, un *orbital molecular no enlazante*. Un orbital molecular no enlazante tiene la misma energía que los orbitales atómicos de los que procede y ni contribuye, ni desfavorece la formación del enlace.
4. Los cuatro electrones de valencia que quedan se asignan a los orbitales moleculares π. Dos van al orbital enlazante y dos al orbital no enlazante. El orbital antienlazante permanece vacío.
5. El orden de enlace asociado con los orbitales moleculares π es $(2 - 0)/2 = 1$. Este enlace π se distribuye entre los dos enlaces O—O y supone la mitad de un enlace π para cada uno.

Estos cinco puntos conducen a un orden de enlace total de 1,5 para los enlaces O—O en O_3. Esto es equivalente a promediar las dos estructuras de Lewis. La longitud del enlace O—O que sugiere este método se describió en la Sección 10.5.

EJEMPLO 11.8 Representación de los orbitales moleculares deslocalizados con diagramas de orbitales atómicos.

Represente la formación del orbital molecular π , el enlace y la ocupación de orbitales en el ion nitrato NO_3^-.

Planteamiento

Se procede de la manera descrita anteriormente. Primero nos centramos en los electrones asociados con el entorno de enlace σ y se determinan los esquemas de hibridación de los átomos. Después, determinamos el número de electrones en el sistema π y el número de orbitales 2*p* implicados en la formación de los orbitales moleculares π. La clave para resolver este problema es deducir el número de cada tipo de orbitales moleculares (enlazante, antienlazante, no enlazante) en el sistema π. La etapa final consiste en asignar los electrones en el sistema π a los orbitales moleculares adecuados.

(continúa)

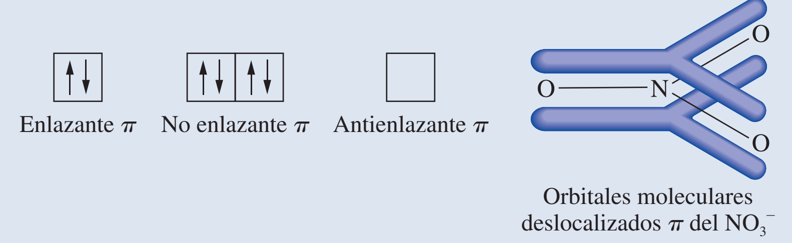
Resolución

El número total de electrones en el ion NO_3^- es $(3 \times 6 + 5 + 1) = 24$. A continuación se muestran las estructuras resonantes para el ion NO_3^- y el correspondiente entorno de enlace σ. Como el átomo de N se encuentra enlazado a tres átomos, tiene hibridación sp^2. Cada átomo de O también puede considerarse con hibridación sp^2, utilizando uno de los orbitales híbridos sp^2 para formar un enlace σ con el N y los otros para acomodar pares solitarios.

Esqueleto σ sp^2

El número de electrones en el entorno de enlace σ es 18 de forma que el número de electrones en el sistema π es $24 - 18 = 6$. Estos 6 electrones deben asignarse a los orbitales moleculares π obtenidos por la combinación de cuatro orbitales $2p$ (uno de cada átomo). Ahora tenemos que deducir el número y tipo de orbitales moleculares que hay en el sistema π.

A partir de cuatro orbitales $2p$ debemos obtener un total de cuatro orbitales moleculares π. Como en el caso del ozono, uno de los orbitales moleculares es un orbital enlazante (todos los orbitales $2p$ tienen el mismo signo) y otro es un orbital antienlazante (todos los orbitales $2p$ tienen signos opuestos). El orbital enlazante π tiene menor energía y el orbital antienlazante π tiene mayor energía que los orbitales $2p$. Así, hay $4 - 2 = 2$ orbitales moleculares *no enlazantes* en el sistema π. Estos orbitales no enlazantes tienen la misma energía que los orbitales $2p$ y por tanto mayor energía que el orbital molecular enlazante pero menor energía que el orbital molecular antienlazante. El siguiente diagrama de orbitales moleculares ilustra cómo se asignan los seis electrones π a los orbitales moleculares π.



Orbitales moleculares deslocalizados π del NO_3^-

Así, el orden de enlace total π en el ion NO_3^- es uno.

Conclusión

El orden de enlace total para este ion es uno y como sugiere el diagrama anterior, el enlace π se dispersa igualmente sobre los tres enlaces nitrógeno-oxígeno. La sección ¿Está preguntándose…? 11.4 proporciona representaciones esquemáticas de los orbitales moleculares π del NO_3^-.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Represente el enlace químico en la molécula SO_3 utilizando una combinación de orbitales localizados y deslocalizados.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Represente el enlace químico en el ion nitrito NO_2^- utilizando una combinación de orbitales localizados y deslocalizados. Las respuestas a los Ejercicios Prácticos se dan en la página del Tutorial Mastering Chemistry: www. masteringchemistry.com.

11.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

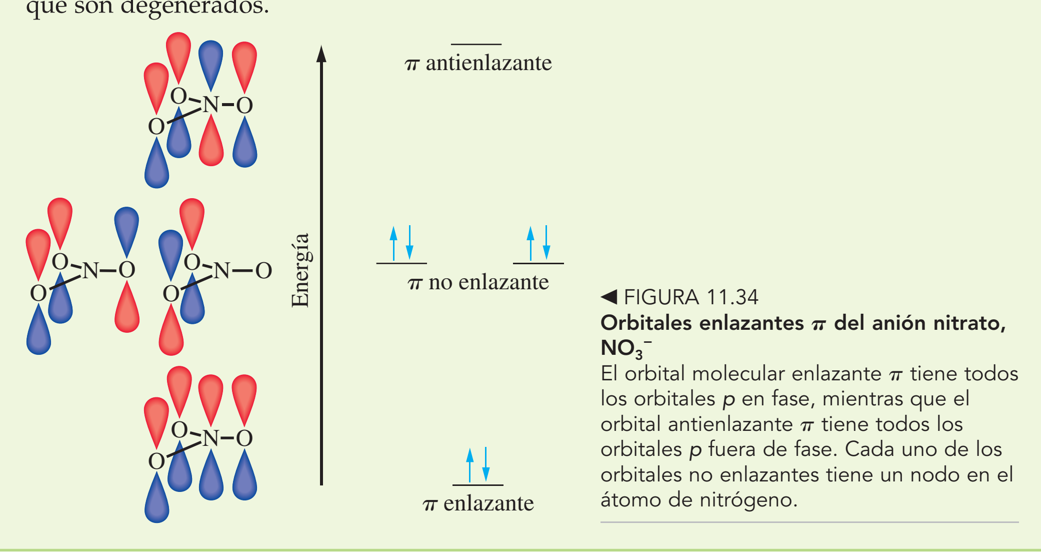
¿Esperaría que el entorno de enlace π deslocalizado en el HCO_2^- es similar al del ozono o al del anion nitrato?

11.4 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE…?

¿Qué aspecto tienen los orbitales moleculares π del NO_3^-?

La construcción de estos orbitales se muestra en la Figura 11.34. El orbital molecular π enlazante tiene los cuatro orbitales $2p$ en fase (uno del átomo de N y uno por cada uno de los tres átomos de oxígeno). El correspondiente orbital π antienlazante tiene dos nodos y es el de mayor energía.

Como estamos combinando cuatro orbitales 2*p* obtendremos cuatro orbitales moleculares. Los dos orbitales moleculares nuevos tendrán un nodo cada uno. La única forma de obtener un orbital molecular con un nodo en el NO_3^- es un orbital molecular que tenga un nodo en el átomo de nitrógeno. Este orbital molecular debe ser no enlazante respecto al nitrógeno. En la Figura 11.34 se muestran los orbitales moleculares calculados que muestran claramente que el nitrógeno no contribuye a los orbitales no enlazantes que son degenerados.



◀ FIGURA 11.34
Orbitales enlazantes π del anión nitrato, NO_3^-
El orbital molecular enlazante π tiene todos los orbitales *p* en fase, mientras que el orbital antienlazante π tiene todos los orbitales *p* fuera de fase. Cada uno de los orbitales no enlazantes tiene un nodo en el átomo de nitrógeno.

Para ilustrar la importancia de la teoría de orbitales moleculares, vamos a ver cómo se explican los colores de las plantas. Las dos moléculas de β-caroteno son pigmentos que se aíslan de las plantas y que se encuentran en las zanahorias y en las hojas,

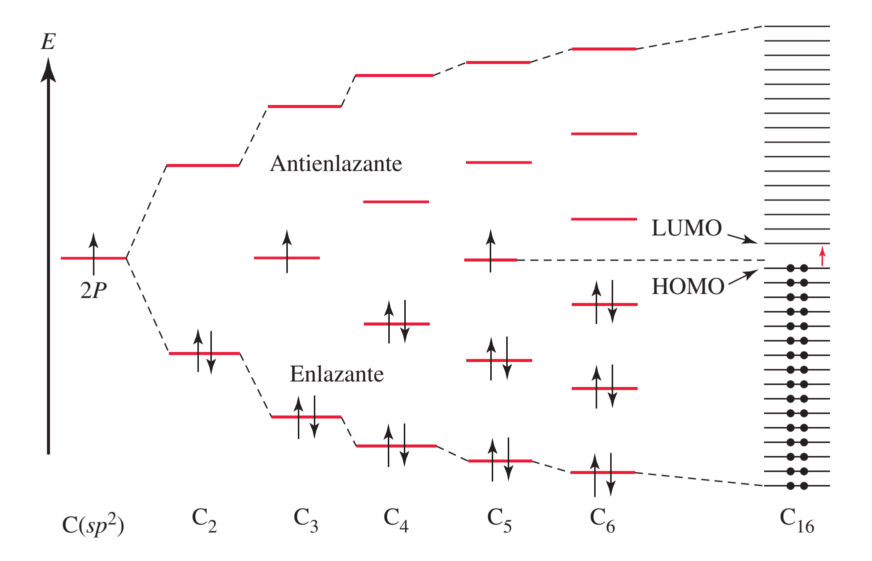
β-Caroteno, $C_{40}H_{56}$

y el licopeno que está presente en los tomates.

Licopeno, $C_{40}H_{58}$

La característica común en estas moléculas es el sistema π extendido. Los numerosos orbitales *p* en los átomos de carbono con distribución trigonal plana contribuyen a muchos orbitales moleculares π. Como consecuencia, las moléculas tienen muchos niveles de energía molecular π que se encuentran muy próximos (*véase* la Figura 11.35).

En las moléculas con sistemas π extendidos, el *orbital molecular más alto ocupado* (HOMO) está muy próximo en energía al *orbital molecular más bajo sin ocupar* (LUMO, *Lowest unoccupied molecular orbital*).



▲ FIGURA 11.35
La formación de orbitales moleculares π en un polieno de cadena larga
La formación de un sistema π extendido requiere una alternancia de enlaces dobles y sencillos como ocurre en las moléculas de caroteno. Hay muchos niveles de energía muy próximos y la separación HOMO-LUMO es muy pequeña. Las moléculas con un sistema π extendido de este tipo, con frecuencia son coloreadas debido a que los fotones de luz visible pueden excitar a los electrones desde el HOMO al LUMO.

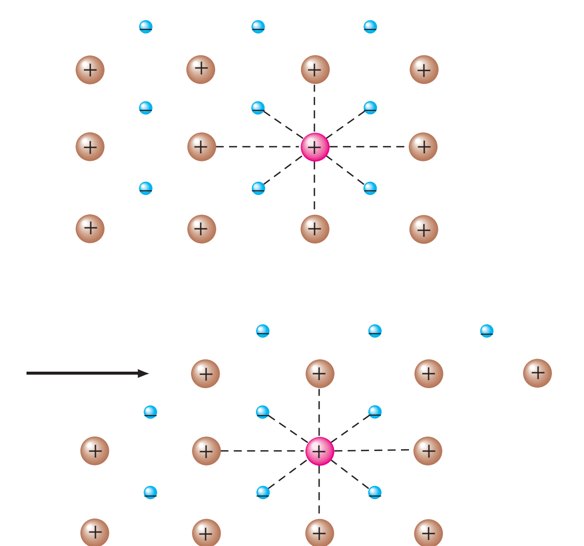
Como consecuencia, se necesita muy poca energía para excitar un electrón desde el HOMO al LUMO (*véase* la Figura 11.35). Los fotones de luz visible tienen suficiente energía para excitar los electrones en el intervalo de energía entre el HOMO y el LUMO y la absorción de estos fotones es responsable de los colores que vemos.

11.7 El enlace en los metales

En los átomos de los no metales las capas de valencia contienen, generalmente, más electrones que orbitales. Como ejemplo, un átomo de F tiene *cuatro* orbitales en su capa de valencia ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) y *siete* electrones de valencia. Tanto si el flúor se encuentra en estado sólido, líquido o gas, los átomos de F se unen en parejas para formar moléculas F_2. En el enlace F—F se comparte un par de electrones y los otros pares de electrones son pares solitarios como se ve en la estructura de Lewis: :F̤̈—F̤̈:. Por el contrario, el átomo metálico de Li tiene como el F, los mismos cuatro orbitales de la capa de valencia pero solo *un* electrón de valencia ($2s^1$). Esto puede explicar la formación de la molécula *gaseosa* Li:Li, pero en el metal sólido cada átomo de Li está enlazado de alguna manera a *ocho* vecinos. El objetivo de una teoría de enlace para los metales es explicar cómo puede formarse un enlace tan fuerte con tan pocos electrones. Además la teoría debe explicar algunas propiedades que los metales muestran en mucha mayor extensión que los no metales, como la apariencia lustrosa, la capacidad para conducir la electricidad, y la facilidad de deformación (los metales se aplastan en láminas y se estiran en hilos con facilidad).

El modelo del mar de electrones

Una teoría muy simplificada que puede explicar algunas de las propiedades ya citadas de los metales, describe un metal sólido como una red de iones positivos inmersa en un «mar de electrones». Por ejemplo, en el litio, los iones son Li^+ y hay un electrón por átomo que contribuye al mar de electrones. En este mar, los electrones están *libres*, no están unidos a ningún ion particular, y son móviles. Así, si llegan electrones de una fuente externa al extremo de un alambre metálico, los electrones libres pasan a través del alambre y abandonan el otro extremo con la misma velocidad. Así se explica la conductividad eléctrica.



◀ FIGURA 11.36
El modelo de mar de electrones para los metales
Una red de iones positivos se encuentra inmersa en un «mar de electrones», procedentes de las capas de valencia de los átomos metálicos y que pertenece a todo el cristal. Se resaltan un ion particular (rojo), sus iones vecinos más próximos (marrón), y los electrones cercanos en el mar de electrones (azul). En la parte inferior de la figura se aplica una fuerza, (de izquierda a derecha). El catión señalado no se ve afectado; su entorno inmediato no cambia. El modelo de mar de electrones explica la facilidad de deformación de los metales.

Los electrones libres del mar de electrones no están limitados en su capacidad de absorber fotones de luz visible como lo están los electrones enlazados en un átomo. Por tanto los metales absorben luz visible; son opacos. Los electrones en la superficie de un metal son capaces de reirradiar luz a la misma frecuencia que la luz que incide sobre la superficie, lo que explica el aspecto lustroso de los metales. La facilidad de deformación de los metales puede explicarse de esta forma: si una capa de iones metálicos es forzada a atravesar otra capa por un golpe de martillo, por ejemplo, los enlaces no se rompen, la estructura interna del metal permanece prácticamente inalterada, y el mar de electrones se ajusta rápidamente a la nueva situación (*véase* la Figura 11.36).

◀ Una superficie metálica sin brillo, normalmente significa que la superficie está cubierta por un compuesto del metal, por ejemplo un óxido, sulfuro o carbonato.

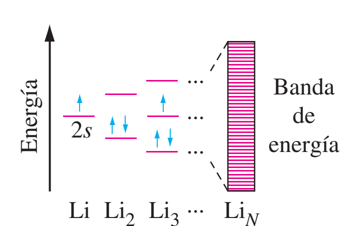
Teoría de bandas

El modelo del mar de electrones es una descripción cualitativa sencilla del estado metálico, pero en la mayor parte de los casos la teoría del enlace metálico que se utiliza es un tipo de teoría de orbitales moleculares denominada **teoría de bandas**.

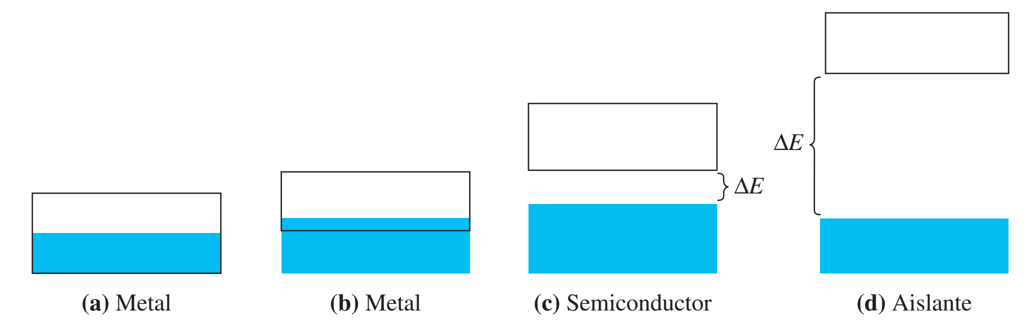
◀ Aunque se formen las bandas en los metales, los electrones tienen que llenarse de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

Recuerde la formación de los orbitales moleculares y el enlace entre dos átomos de Li (*véase* la Figura 11.26). Cada átomo de Li contribuye con un orbital 2*s* a la formación de dos orbitales moleculares: σ_{2s} y σ^*_{2s}. Los electrones de los átomos de Li descritos originalmente como electrones $2s^1$, se sitúan en estos orbitales moleculares semillenos. Es decir, llenan el orbital σ_{2s} y dejan el σ^*_{2s} vacío. Si esta combinación de átomos se extiende al tercer átomo de Li, se forman tres orbitales moleculares que contienen un total de tres electrones. De nuevo el conjunto de orbitales moleculares está semilleno. Podemos extender este proceso a un número enormemente grande (N) de átomos, el número total de átomos en un cristal de Li. El resultado que conseguimos es el siguiente, un conjunto de N orbitales moleculares con una separación extremadamente pequeña entre los niveles de energía sucesivos. Esta serie de niveles de energía de orbitales moleculares muy próximos se denomina una *banda de energía* (*véase* la Figura 11.37).

En la banda que acabamos de describir hay N electrones, un electrón 2*s* por cada átomo de litio, ocupando por parejas los $N/2$ orbitales moleculares de energía más baja. Estos electrones son los responsables del enlace entre los átomos de litio, son electrones de valencia y la banda en la que se encuentran se denomina: *banda de valencia*. Debido a que en la banda de valencia las diferencias de energía entre los niveles ocupados y sin ocupar son tan pequeñas, los electrones pueden excitarse fácilmente desde los niveles llenos más altos a los vacíos que se encuentran inmediatamente por encima de ellos. Esta excitación, que tiene el efecto de producir electrones móviles, puede conseguirse por aplicación de una pequeña diferencia de potencial eléctrico a través del cristal. Así es como la teoría de bandas explica la capacidad de los metales de conducir la corriente eléctrica. Por tanto, la característica principal para la conductividad eléctrica es *una banda de energía que solo está parcialmente llena con electrones*. Esta banda de energía se denomina *banda de conducción*. En el litio, la banda 2*s* es al mismo tiempo banda de valencia y de conducción (*véase* la Figura 11.38a).



▲ FIGURA 11.37
Formación de una banda de energía en el metal litio
Al aumentar el número de átomos de Li la «molécula» crece: Li_2, Li_3,..., se añaden niveles de energía adicionales y el espaciado entre los niveles se hace cada vez más pequeño. En un cristal entero de N átomos, los niveles de energía se funden en una banda de N niveles muy próximos. Los $N/2$ niveles más bajos se llenan con electrones y los $N/2$ niveles más altos están vacíos.



▲ FIGURA 11.38
Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas
(a) En algunos metales, la banda de valencia (azul) está solo parcialmente llena (por ejemplo, la banda 3*s* semillena en el Na). La banda de valencia también sirve como una banda de conducción (señalada en negro). **(b)** En otros metales la banda de valencia está llena, pero una banda de conducción solapa con ella (por ejemplo, la banda 2*p* vacía del Be solapa con la banda de valencia llena 2*s*). **(c)** En un semiconductor la banda de valencia está llena, y la banda de conducción está vacía. Sin embargo, la separación de energía interbandas (ΔE) es suficientemente pequeña, como para que algunos electrones realicen la transición entre ambas simplemente adquiriendo energía térmica. **(d)** En un aislante la banda de valencia está llena de electrones y hay una gran separación de energía (ΔE) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Son pocos los electrones que pueden realizar la transición entre bandas, y el aislante no conduce la electricidad.

Vamos a ampliar la discusión a *N* átomos de berilio, que tienen la configuración electrónica $1s^2 2s^2$. Esperamos que la banda formada por los orbitales atómicos 2*s* esté llena: *N* orbitales moleculares con 2*N* electrones. Pero, ¿cómo podemos conciliar esto con el hecho de que el Be es un buen conductor eléctrico? Al mismo tiempo que los orbitales 2*s* se combinan para dar una banda 2*s*, los orbitales 2*p* se combinan para formar una banda 2*p vacía*. Los niveles de energía más bajos de la banda 2*p* están a un nivel *más bajo* que los niveles más altos de la banda 2*s*; las bandas se solapan (*véase* la Figura 11.38b). Como consecuencia, en el berilio, los electrones de valencia tienen orbitales moleculares vacíos disponibles.

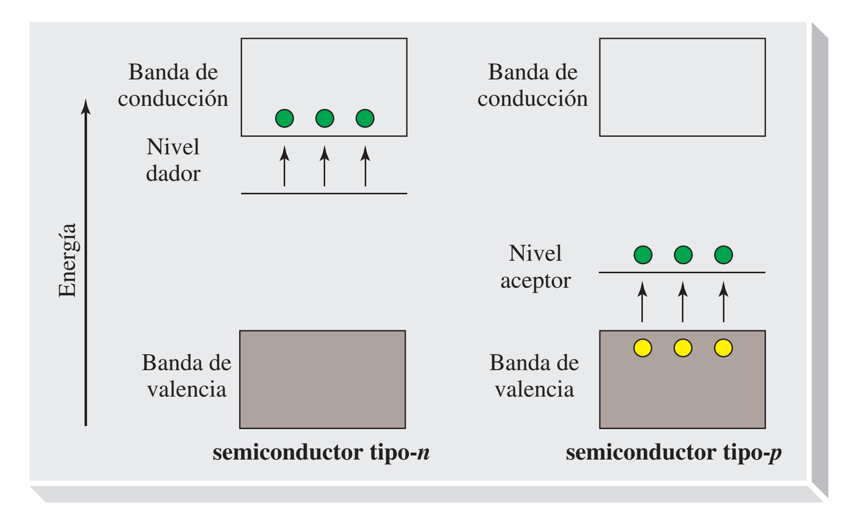
En un *aislante eléctrico* como el diamante o la sílice (SiO_2), no solamente está llena la banda de valencia sino que hay una gran separación de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (*véase* la Figura 11.38d). Muy pocos electrones son capaces de realizar el tránsito entre las dos bandas.

Semiconductores

Gran parte de las aplicaciones de los componentes electrónicos se basan en los materiales semiconductores. Los díodos emisores de luz (LED), los transistores y las células solares están entre los componentes electrónicos que utilizan semiconductores. Los semiconductores como el amarillo de cadmio (CdS) y el bermellón (HgS) tienen colores brillantes y los artistas los utilizan en pinturas.

Lo que determina las propiedades electrónicas de un semiconductor es la energía de separación interbandas, entre la banda de valencia y la banda de conducción (*véase* la Figura 11.38c). En algunos materiales como el CdS, esta separación es constante; estos materiales se denominan *semiconductores intrínsecos*. Cuando la luz blanca interacciona con el semiconductor, los electrones se excitan, son promovidos a la banda de conducción. El CdS absorbe la luz violeta y parte de la luz azul pero las otras frecuencias contienen menos energía de la necesaria para excitar al electrón por encima de esta separación de energía. Las frecuencias que no son absorbidas son reflejadas, y el color que vemos es amarillo. Algunos semiconductores como el GaAs y PbS tienen una energía interbandas suficientemente pequeña como para que todas las frecuencias de la luz blanca sean absorbidas. No hay luz visible reflejada y los materiales tienen color negro.

En un semiconductor como el silicio o el germanio, la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía están separadas solo por un pequeño incremento de energía. Los electrones en la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía térmica para saltar a un nivel en la banda de conducción. Cuanto mayor es la energía térmica, más electrones pueden realizar la transición.



◀ FIGURA 11.39
Semiconductores de tipo-*p* y tipo-*n*
En un semiconductor con átomos dadores (por ejemplo, P en Si), el nivel dador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción. Los electrones (●) son promocionados fácilmente a la banda de conducción. El semiconductor es de tipo-*n*. En un semiconductor con átomos aceptores, (por ejemplo Al en Si), el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones (●) son promovidos fácilmente al nivel aceptor, dejando agujeros positivos (○) en la banda de valencia. El semiconductor es de tipo-*p*.

De esta forma la teoría de bandas explica la observación de que la conductividad eléctrica de los semiconductores aumenta con la temperatura.

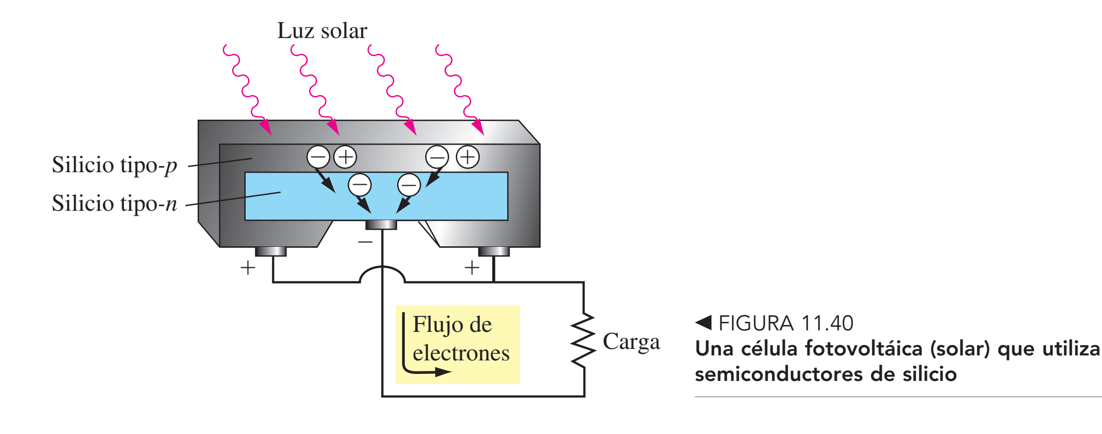
En muchos semiconductores, denominados *semiconductores extrínsecos*, la magnitud de la energía interbandas está controlada cuidadosamente por la adición de impurezas; un proceso denominado *dopaje*. Vamos a considerar lo que hace el dopaje en uno de los semiconductores más conocidos; el silicio.

◀ Un semiconductor natural se denomina semiconductor intrínseco. Los semimetales que son semiconductores por el dopaje se denominan conductores extrínsecos.

Cuando el silicio es dopado con fósforo, el nivel de energía de los átomos de P se encuentra justo por debajo de la banda de conducción del silicio, como se muestra en la Figura 11.39. Cada átomo de P utiliza *cuatro* de sus cinco electrones de valencia para formar enlaces con cuatro átomos de Si vecinos, y la energía térmica es suficiente para hacer que el electrón de valencia «extra» sea promovido a la banda de conducción dejando detrás un ion positivo inmovilizado, P^+. Los átomos de P se denominan átomos *dadores* y la conductivdad eléctrica en este tipo de semiconductores implica fundamentalmente el movimiento de los electrones procedentes de los átomos dadores, a través de la banda de conducción. Este tipo de semiconductor se denomina de *tipo-n* en referencia a la carga eléctrica negativa de los electrones.

Cuando el silicio se dopa con aluminio, el nivel de energía de los átomos de aluminio, denominados átomos *aceptores*, se encuentra justo por encima de la banda de valencia del silicio (*véase* la Figura 11.39). Como un átomo de Al tiene solamente *tres* electrones de valencia, forma enlaces regulares con pares de electrones con tres átomos de Si vecinos y un enlace con un solo electrón con un cuarto átomo de Si. Un electrón es promovido fácilmente desde la banda de valencia a un átomo de Al en el nivel aceptor, formando un ion negativo Al^-. Cuando ocurre esto, se crea un *agujero positivo* en la banda de valencia. Como la conductividad eléctrica en este tipo de semiconductores consiste fundamentalmente en la migración de agujeros positivos, se denomina semiconductor de *tipo-p*.

En la Figura 11.40 se indica cómo se utilizan los semiconductores en las células fotovoltáicas (solares). En la región denominada *unión,* una fina lámina de un semiconduc-



◀ FIGURA 11.40
Una célula fotovoltáica (solar) que utiliza semiconductores de silicio

tor tipo-*p* está en contacto con un semiconductor tipo-*n*. Normalmente la migración de electrones y agujeros positivos a través de la unión es muy limitada ya que tal migración conduciría a una separación de carga: los agujeros positivos cruzando la unión desde el semiconductor de tipo-*p* tendrían que alejarse de los iones inmovilizados de Al^-, y los electrones cruzando desde el semiconductor de tipo-*n* tendrían que alejarse de los iones inmovilizados P^+.

Ahora imagine que el semiconductor de tipo-*p* recibe un haz de luz. Los electrones en la banda de valencia pueden absorber energía y ser promovidos a la banda de conducción, creando agujeros positivos en la banda de valencia. Los electrones de conducción a diferencia de los agujeros positivos, pueden cruzar fácilmente la unión en los semiconductores de tipo-*n*. Esto produce un flujo de electrones, una corriente eléctrica. Los electrones pueden ser transportados por cables a un circuito externo, (luces, motores eléctricos, etc.) y finalmente devueltos al semiconductor de tipo-*p* donde llenan los agujeros positivos. Además, la absorción de luz crea más electrones de conducción y agujeros positivos, y el proceso continúa mientras la célula solar reciba luz.

11.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cree que el GaN es un semiconductor?

11.8 Algunos puntos sin resolver: ¿Pueden ayudar las representaciones de densidad de carga?

En los capítulos 10 y 11 hemos presentado una variedad de visiones del enlace químico, desde la simple teoría de Lewis a los métodos más avanzados de enlace de valencia y orbitales moleculares. Sin embargo, hay que resaltar que todos los modelos tienen sus deficiencias y su utilización sin crítica puede conducir a conclusiones erróneas.

A continuación presentamos algunos de los puntos sin resolver que hemos encontrado: el empleo de capas de valencia expandidas en las estructuras de Lewis crearon la duda de dónde acomodar los electrones extra de valencia en moléculas como SF_6 y SF_4 (*véase* la Sección 10.6). En concreto, ¿son orbitales *d* los utilizados en la descripción del enlace? Un tema relacionado es si utilizar las capas de valencia expandidas para minimizar las cargas formales en los aniones como el SO_4^{2-} (*véase* la página 419). Otro tema es si la teoría RPECV o esquemas de hibridación del método de enlace de valencia conducen a las formas moleculares más fundamentales. Finalmente, podemos preguntarnos cómo están relacionadas las teorías de enlace de valencia y orbitales moleculares. En esta sección, intentaremos proporcionar respuestas a estas cuestiones, resaltando el significado de los cálculos de densidades de carga electrónica.

El enlace en la molécula SF_6

Primero vamos a ver si es posible describir el enlace en la molécula SF_6 manteniendo la regla del octeto. Una propuesta consiste en introducir estructuras resonantes

S^{2+} (F, F, F^-, F, F^-, F) S^{2+} (F^-, F^-, F, F, F, F) S^{2+} (F^-, F, F, F, F^-, F)

de forma que la estructura electrónica real sea una combinación de estas estructuras resonantes. Las estructuras resonantes ilustran el concepto de *hiperconjugación*, una situación en la que el número de pares de electrones utilizados para unir un átomo central a otros átomos es menor que el número de enlaces formados. En el caso del SF_6, cuatro pares de electrones enlazan seis átomos de F a un átomo de S central y se cumple la regla del octeto. Cuando se escriben las estructuras de resonancia de esta forma, las líneas de

enlace representan los enlaces covalentes no polares, mientras que los otros enlaces son totalmente iónicos. La molécula SF_6 tiene enlaces equivalentes y por tanto requiere un total de 15 estructuras del tipo indicado. Esta descripción implica una carga de 2+ sobre el S y una carga de 1/3– en cada átomo de F, resultando una carga colectiva de 2– sobre los seis átomos de F. Esta descripción del enlace tiene el atractivo de describir la polaridad de los enlaces mientras que surge el problema cuando la estructura de Lewis se escribe como se muestra a continuación. Es decir, ¿dónde van los electrones extra sobre el átomo de S?

¿Deberíamos utilizar la hiperconjugación para describir el enlace en el SF_6? Una respuesta es comparar las cargas sugeridas sobre los átomos de S y F con las obtenidas a partir de los cálculos mecanocuánticos. El cálculo da una carga de 3,17+ sobre el átomo de S y 0,53– sobre cada flúor. Para describir el enlace mediante hiperconjugación y que esté de acuerdo con los cálculos mecanocuánticos, tendríamos que utilizar estructuras resonantes adicionales con cargas mayores y con menos enlaces covalentes. Este método es claramente incómodo y no está justificada la utilización de este gran número de estructuras solo para satisfacer la regla del octeto.

El problema al describir moléculas con capas de valencia expandidas, denominadas moléculas *hipervalentes* es que no hay una forma general de nombrar los enlaces polares en una estructura. Además, debemos recordar que Lewis enunció su «regla del ocho» en una época en la que solo eran conocidas unas pocas moléculas como PCl_5 y SF_6 y no consideró que estas excepciones tuvieran gran importancia. ¿Por qué fue así? Lewis consideró que la «regla del dos» tenía mayor importancia fundamental que la regla del ocho. Es decir, que la densidad de carga electrónica debida al par de electrones es fundamental en la compresión del enlace. El enlace en las moléculas con capas de valencia expandidas no es una consecuencia de un tipo especial de enlace. Los enlaces en estas moléculas son similares a los de otras moléculas y pueden variar desde predominantemente covalentes a predominantemente iónicas.

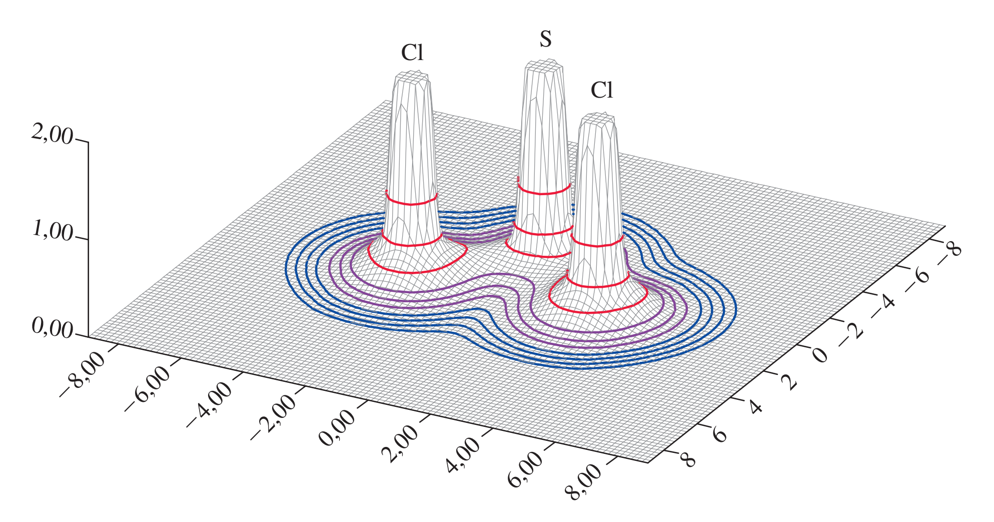
Si no utilizamos la hiperconjugación, ¿cómo describimos dónde van los electrones extra? Esta cuestión surge porque implícitamente pensamos en el enlace en términos de hibridación de los orbitales atómicos. Así, para describir el enlace en la molécula de metano de forma consistente con la geometría tetraédrica, se introdujo el concepto de orbitales híbridos sp^3. Es decir, la hibridación se introdujo *debido* a la geometría. La geometría de una molécula solo puede determinarse experimentalmente o estimarse por la teoría RPECV.

El concepto de hibridación de orbitales se extendió a moléculas con capas de valencia expandidas para incluir los orbitales *d*, es decir, orbitales híbridos sp^3d, y sp^3d^2 para acomodar cinco y seis pares de electrones, respectivamente. Aunque esta es una idea cuestionable ha sido aceptada porque la relativamente alta energía de los orbitales *d* y los cálculos mecanocuánticos han demostrado que las funciones de onda tienen muy poca contribución de los orbitales *d*. Por tanto, para describir el enlace en la molécula SF_6 deberíamos evitar utilizar orbitales *d* en los esquemas de hibridación.

¿Cómo debemos proceder? ¿Dónde están los electrones en la molécula SF_6? Recuerde que ya hemos empleado los resultados mecanocuánticos para construir los mapas de potencial electrostático (*véase* la página 402). Vamos a volver de nuevo a los resultados de los cálculos para mejorar nuestra comprensión del enlace en la molécula SF_6 y moléculas similares.

El enlace en la molécula SCl_2

Para continuar la discusión, vamos a considerar primero una molécula más sencilla, SCl_2. La Figura 11.41 muestra cómo varía la densidad de carga electrónica (ρ) en el plano que contiene el átomo de azufre y los dos átomos de cloro. La característica más sorprenden-



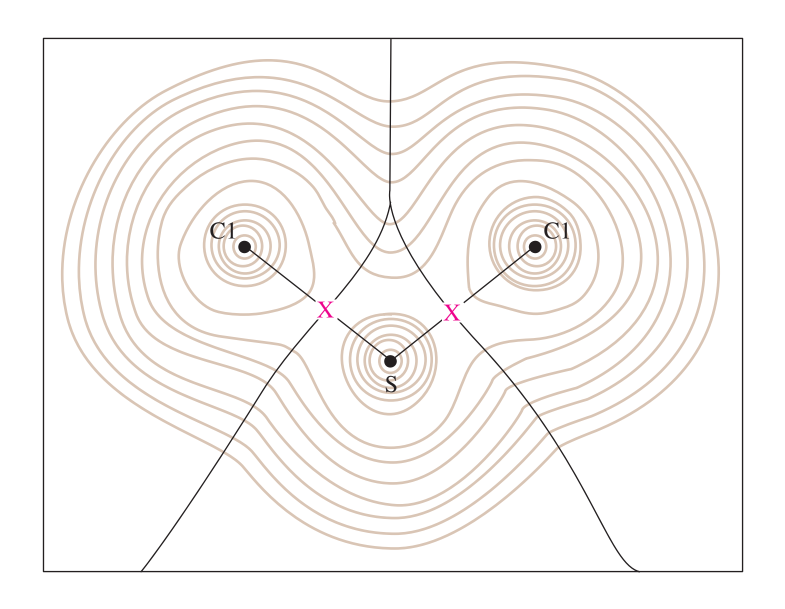
▲ FIGURA 11.41
Mapa de contorno de isodensidad de la densidad electrónica de SCl_2 en el plano de los núcleos
Las líneas de contorno de isodensidad, en unidades atómicas (ua), se muestran en color, en orden 0,001; 0,002; 0,004; 0,008 (los cuatro contornos más externos en azul); 0,2; 0,4; 0,8 (los tres siguientes). Las densidades se truncan a 2,00 ua (el contorno rojo más interno). La unidad atómica de densidad de carga electrónica = $e/a_0^3 = 1{,}081 \times 10^{12}$ C m^3 donde a_0 es el radio de Bohr (adaptado de Matta and Gillespie, *J. Chem. Educ.* 79, 1141, 2002).

te de este diagrama es que la densidad electrónica es muy alta en los núcleos; de hecho, hemos truncado los máximos muy grandes para poder mostrar otras características en el diagrama. Una característica especialmente significativa es el pequeña diferencia entre los picos de densidad electrónica en el átomo de azufre y cada uno de los átomos de cloro. A pesar de su altura modesta, este pico de densidad electrónica es responsable de una fuerza atractiva entre los núcleos.

Una representación alternativa de la distribución de densidad electrónica es un mapa de contorno. Un mapa de contorno tiene el aspecto que se muestra en la Figura 11.42 para el SCl_2. Las líneas dibujadas entre el átomo de S y los dos átomos de Cl en la Figura 11.42 representan las líneas sobre la parte superior del pequeño pico de densidad de carga electrónica entre estos átomos que vimos en la Figura 11.41. Las líneas entre los átomos de cloro y el átomo de azufre se denominan *direcciones de enlace* y representan el enlace químico entre el átomo de S y un átomo de Cl como lo dibujaríamos normalmente en una estructura de Lewis. En la Figura 11.42, observe la línea vertical, por encima del átomo de S que se desdobla en dos justo antes de alcanzar el átomo de azufre y cada segmento intersecciona las direcciones de enlace de los dos enlaces azufre-cloro entre el átomo de S y un átomo de Cl. Esta línea bifurcada representa la dirección que traza el mínimo

RECUERDE

que un mapa de contorno representa los cambios en la topología de una superficie; los montañeros utilizan mapas similares para planificar su ascenso a una montaña.

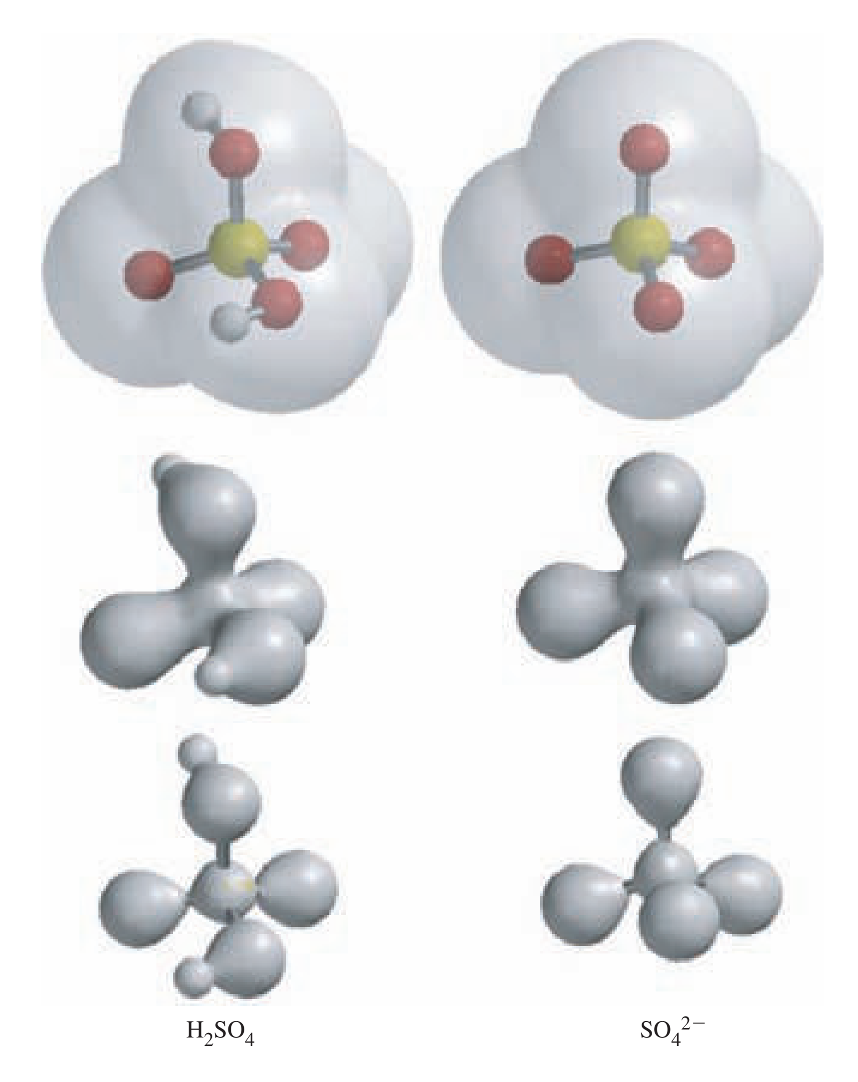


▶ FIGURA 11.42
Mapa de contorno de la densidad electrónica del SCl_2
La densidad de carga electrónica aumenta desde el contorno de isodensidad más externo a 0,001 ua con incrementos de 2×10^{-3} ua, 4×10^{-2} ua, 8×10^{-1} ua, 16×10^{0} ua y así sucesivamente. Las líneas que conectan los núcleos son las direcciones de enlace. Los puntos críticos de enlace se representan mediante X en rojo (adaptado de Matta and Gillespie, *J. Chem. Educ.* 79, 1141, 2002).

de la densidad electrónica, análoga a la dirección del valle entre las «montañas» de densidad electrónica. El punto en el que esta línea corta a cada línea de enlace se llama *punto crítico de enlace*. La densidad electrónica en el punto crítico de enlace puede utilizarse para describir el tipo de enlace que conecta un par de átomos en una molécula. Cuanto mayor es la densidad electrónica, mayor es el orden de enlace.

El enlace en la molécula H_2SO_4 y el anión SO_4^{2-}

Vamos a considerar la molécula de ácido sulfúrico y el anión sulfato para decidir si utilizamos capas de valencia expandidas para minimizar las cargas formales. La Figura 11.43 es una representación tridimensional de las superficies de distribución de densidad electrónica para un valor de 0,001 unidades atómicas (ua); corresponden a la superficie que comprende aproximadamente el 98% de la densidad de carga electrónica en el H_2SO_4 y el SO_4^{2-}. Si elegimos una superficie con un valor mayor de densidad de carga, entonces incluimos una distribución de carga electrónica menor. En la Figura 11.43 se representan también dos superficies por debajo del 98% que son dos representaciones de densidad de carga electrónica a densidades crecientes. ¿Qué nos dice esto? Cuando se alcanza una densidad para la superficie calculada justo mayor que la densidad del punto crítico de enlace, la densidad electrónica en ese enlace desaparece y así se establece la densidad de carga electrónica en el enlace. Si en la molécula hay enlaces que tienen más densidad electrónica en sus puntos críticos de enlace, entonces la densidad electrónica aparecerá en la representación tridimensional. Para ilustrar este punto, observe que la densidad de carga electrónica a 0,22 ua de densidad de carga electrónica, la densidad electrónica entre el átomo de azufre y los dos átomos de oxígeno unidos a los dos átomos de hidrógeno ha desaparecido (queda visible la barra del mo-



◀ FIGURA 11.43
Representaciones tridimensionales de la densidad electrónica en H_2SO_4 y SO_4^{2-}
Los valores de la envolvente de isodensidad más externa son 0,002 ua, 0,22 ua y 0,28 ua en las tres figuras para ambas especies.

delo de bolas y barras), pero entre el azufre y los dos átomos de oxígeno que no tienen un átomo de hidrógeno, es todavía visible. La densidad electrónica entre el átomo de azufre y los átomos de oxígeno no protonados (átomos de oxígeno que no tienen unido un hidrógeno) no desaparece hasta que la densidad de la superficie ha aumentado hasta 0,33 ua. Concluimos que hay más densidad electrónica en los enlaces entre el átomo de azufre y los átomos de oxígeno no protonados que en los enlaces entre azufre y oxígeno unido a un protón. Esta densidad electrónica extra puede representarse en una estructura de Lewis que coloca un doble enlace entre el átomo de S central y los dos átomos de O terminales, reduciendo las cargas formales vistas en el octeto de la estructura de Lewis del H_2SO_4.

```
         :O:                      :O:
          ||                       |
   H—O—S=O               H—O—S—O:
          |                        |
         :O:                      :O:
          |                        |
          H                        H
```

Al considerar la superficie de densidad electrónica para el ion sulfato, vemos que la densidad crítica de enlace es 0,28 ua para los cuatro enlaces entre el átomo de azufre y los átomos de oxígeno. Esto es similar al enlace entre el azufre y los átomos de oxígeno no protonados y mayor que para los enlaces azufre-oxígeno unidos a átomos de oxígeno protonados. La presencia de este mayor punto crítico de enlace en el anión sulfato sugiere que puede ser la estructura de Lewis la que mejor minimice las cargas formales. Los cuatro enlaces azufre-oxígeno tienen el mismo punto crítico de enlace que corresponde a las posibles estructuras de resonancia que pueden escribirse.

```
 ┌     :O:    ┐2−     ┌     :O:     ┐2−
 │      ||    │       │      |      │
 │ :O—S=O     │       │ :O—S—O:     │
 │      |     │       │      |      │
 └     :O:    ┘       └     :O:     ┘
```

En este punto parece que lo mejor es minimizar las cargas formales mediante el uso de capas de valencia expandidas. Sin embargo, un análisis detallado de la función de onda del anión sulfato sugiere que la forma dominante es la estructuta del octeto simple que no minimiza la carga formal.*

¿Cómo debemos proceder? ¿Cuál es la formulación correcta?

Quizás la respuesta a las diversas cuestiones propuestas en esta sección se encuentran en el trabajo de R. J. Gillespie, un coautor del método RPECV. Este autor propone que las estructuras de Lewis se escriban como Lewis las habría escrito, es decir, con capas de valencia no expandidas. En los casos de enlaces muy polares, simultáneamente puede ser que la considerable densidad electrónica entre los átomos (un enlace significativamente covalente) *y* una gran separación de cargas entre los átomos (un enlace significativamente iónico). Estos dos factores proporcionan una mayor comprensión de la fuerza de los enlaces covalentes polares en moléculas como BF_3 (con entalpía de disociación de enlace B—F de 613 kJ/mol) o SiF_4 (con entalpía de disociación de enlace Si—F de 567 kJ/mol). Por el contrario, la entalpía de disociación del enlace covalente no polar C—C es solamente 345 kJ/mol. Un análisis de las densidades electrónicas en el BF_3 y el SiF_4 muestra que tienen una combinación de características de enlace muy covalentes e iónicas, lo que conduce a enlaces muy fuertes.

No hay duda de que continuará la controversia en la bibliografía química sobre la mejor manera de escribir las estructuras de Lewis, pero no hay que preocuparse por esta situación. Nuestro método para describir la estructura electrónica de una molécula se basa en la estructura de Lewis más sencilla y su utilización en la determinación de la forma de una molécula a través de la teoría RPECV. Para estudiar con mayor rigor la naturaleza del

* L. Suidan, J. K. Badenhoop, E. D. Glendenning, and F. Weinhold, J. Chem. Educ., 72, 583 (1995).

enlace químico, por ejemplo para entender los resultados experimentales, tales como los valores de entalpías de enlace, hay que analizar un mapa de densidad electrónica calculada para la molécula en lugar de apoyarse solo en la estructura de Lewis.

www.masteringchemistry.com

Las estructuras de los orbitales de las moléculas se estudian mediante espectroscopia fotoelectrónica. El método consiste en hacer incidir fotones de alta energía sobre una muestra de moléculas en fase gas y medir la energía cinética de los electrones proyectados. Para una discusión sobre espectroscopia fotoelectrónica vaya al apartado Atención a…del Capítulo 11 en la página web del Mastering Chemistry.

Resumen

11.1 Objetivo de una teoría de enlace Un requerimiento fundamental para una teoría de enlace es que proporcione una descripción de la estructura electrónica de las moléculas mejor que las ideas sencillas del modelo de Lewis.

11.2 Introducción al método de enlace de valencia El **método de enlace de valencia** considera un enlace covalente en términos del solapamiento de orbitales atómicos de los átomos enlazados.

11.3 Hibridación de orbitales atómicos Algunas moléculas pueden describirse en términos del solapamiento de orbitales atómicos pero a menudo son necesarias mezclas de orbitales atómicos: **orbitales híbridos**. El esquema de **hibridación** elegido es el que produce una orientación de los orbitales que coincide con la geometría de grupos de electrones prevista por la teoría RPECV (*véase* la Figura 11.13). Los **orbitales híbridos *sp*** (*véase* la Figura 11.10) se asocian con geometrías de grupos de electrones lineales; los **orbitales híbridos sp^2** (*véase* la Figura 11.9) con geometrías trigonales planas; los **orbitales híbridos sp^3** (*véase* la Figura 11.6) con geometrías tetraédricas; los **orbitales híbridos sp^3d** con geometría bipiramidal trigonal y los **orbitales híbridos sp^3d^2** (*véase* la Figura 11.12) con geometrías octaédricas.

11.4 Enlaces covalentes múltiples El solapamiento frontal de los orbitales da lugar a **enlaces σ (sigma).** El solapamiento lateral de dos orbitales p da lugar un **enlace π (pi)**. Los enlaces covalentes simples son enlaces σ. Un enlace doble consiste en un enlace σ y un enlace π (*véase* la Figura 11.14). Un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π (*véase* la Figura 11.16). La forma geométrica de una especie determina el esqueleto de enlaces σ, y los enlaces π se añaden para completar la descripción del enlace.

11.5 Teoría de orbitales moleculares En la **teoría de orbitales moleculares**, los electrones se asignan a orbitales moleculares. El número y tipo de orbitales moleculares están relacionados con los orbitales atómicos de los que proceden. La densidad de carga electrónica entre los átomos es alta en los **orbitales moleculares enlazantes** y muy baja en los **orbitales antienlazantes** (*véase* la Figura 11.21). El **orden de enlace** es la mitad de la diferencia entre el número de electrones en orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes (*véase* la ecuación 11.1). Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares y el método *aufbau* pueden utilizarse para describir la estructura electrónica de una molécula, de forma semejante a lo que se hizo en el Capítulo 8 para las configuraciones electrónicas de los átomos.

11.6 Electrones deslocalizados. El enlace en la molécula de benceno El enlace en la molécula de benceno, C_6H_6, se basa parcialmente en el concepto de **orbitales moleculares deslocalizados**. Estos orbitales son regiones de alta densidad de carga electrónica que se extienden a varios átomos en una molécula (*véase* la Figura 11.31). Los orbitales moleculares deslocalizados también proporcionan una alternativa al concepto de resonancia para otras moléculas e iones.

11.7 El enlace en los metales La teoría de orbitales moleculares, en la forma llamada **teoría de bandas**, puede aplicarse a metales, semiconductores y aislantes (*véase* la Figura 11.38). La teoría de bandas explica la conductividad térmica y eléctrica, la facilidad de deformación y el lustre característico de los metales. También explica el color de los semiconductores y que sus conductividades eléctricas aumenten con la temperatura.

11.8 Algunos puntos sin resolver: ¿Pueden ayudar las representaciones de densidad de carga? Las representaciones de densidad de carga pueden utilizarse como una guía para comprender el enlace en las moléculas que no tienen estructuras de Lewis simples. En moléculas como SF_6 se emplea el concepto de hiperconjugación. Para el SCl_2 la densidad electrónica se analiza en términos de las direcciones de enlace y puntos críticos de enlace. Para el H_2SO_4 y SO_4^{2-} los puntos críticos de enlace obtenidos a partir de la densidad de carga indican que los dibujos de las estructuras de Lewis con la carga formal más pequeña es una de las mejores formas de representar el enlace en estos compuestos. En general se deben escribir las estructuras de Lewis sin capas de valencia expandidas.

Ejemplo de recapitulación

La azida de hidrógeno, HN_3 y sus sales, azidas metálicas, son sustancias inestables que se utilizan en detonadores de explosivos potentes. La azida de sodio, NaN_3, se utiliza en los sistemas de seguridad de bolsas de aire en automóviles (*véase* la Sección 6.5). En los siguientes datos bibliográficos para el HN_3, los subíndices a, b y c distinguen los tres átomos N uno de otro). Longitudes de enlace : $N_a—N_b$ = 124 pm; $N_b—N_c$ = 113pm. Ángulos de enlace: $H—N_a—N_b$ = 112,7°; $N_a—N_b—N_c$ = 180°.

Escriba dos estructuras que contribuyan al híbrido de resonancia para el HN_3, y describa la posible hibridación y un esquema de enlace para cada estructura.

Planteamiento

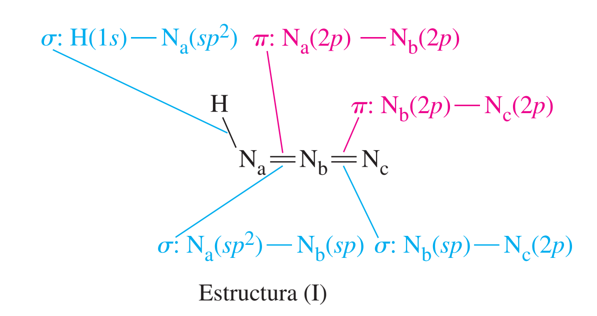
Podemos utilizar los datos de la Tabla 10.2 para estimar el orden de enlace de los dos enlaces nitrógeno-nitrógeno. A partir de esta información, podemos escribir posibles estructuras de Lewis y aplicando la teoría RPECV podemos predecir una forma geométrica probable de la molécula. Finalmente, con esta información podemos proponer esquemas de hibridación para los átomos centrales y un esquema de enlace global para la molécula.

Resolución

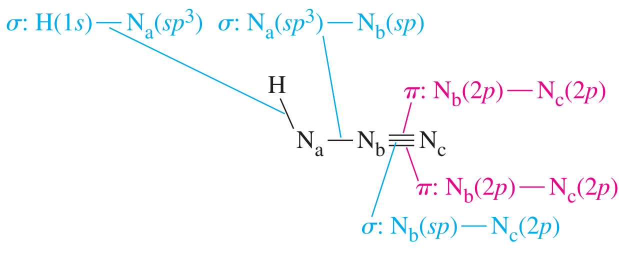
En la Tabla 10.2 se encuentran las longitudes de enlace medias para los enlaces N—N que son 145 pm para un enlace sencillo, 123 pm para un enlace doble y 110 pm para un enlace triple. Por tanto, es probable que el enlace N_a—N_b (124 pm) tenga un carácter considerable de doble enlace, y el enlace N_b—N_c (113 pm) tenga un carácter considerable de triple enlace.

La molécula HN_3 tiene un total de 16 electrones de valencia en 8 pares de electrones. Las estructuras posibles de Lewis tienen los átomos N_a y N_b como átomos centrales, los átomos N_c y H como átomos terminales, y los enlaces reflejan las longitudes de enlace observadas.

(I) $H—\ddot{N}_a=N_b=\ddot{N}_c$ (II) $H—\ddot{N}_a—N_b\equiv\ddot{N}_c$



Estructura (I)

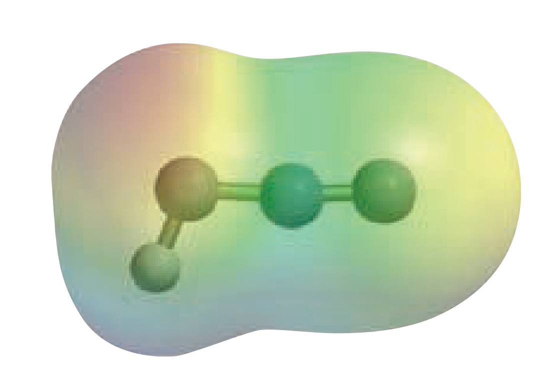


Estructura (II)

De acuerdo con la teoría RPECV, en las dos estructuras (I) y (II), la geometría de grupos de electrones alrededor de N_b es lineal. Esto corresponde a hibridacion *sp*. En la estructura (I) la geometría de grupos de electrones alrededor de N_a es trigonal plana, que corresponde a una hibridación sp^2; en la estructura (II), la geometría de grupos de electrones alrededor de N_a es tetraédrica, que corresponde a una hibridación sp^3. Estos esquemas de hibridación, los solapamientos de orbitales y las estructuras geométricas de las dos estructuras resonantes se indican a la derecha.

Conclusión

De estas dos estructuras resonantes, ¿cuál es la más favorable? Podríamos intentar utilizar las cargas formales pero encontramos que en la estructura (I), las cargas formales sobre N_a, N_b y N_c, son 0,+1 y −1, respectivamente; para la estructura (II), las cargas formales son −1, +1 y 0, respectivamente. Como las cargas formales son tan similares, no podemos sacar ninguna conclusión definitiva sobre cuál es la estructura más favorecida. La forma más segura de decidir es comparar la estructura observada con la sugerida por los esquemas de hibridación anteriores. En la estructura (I), N_a tiene hibridación sp^2 de forma que el ángulo H—N_a—N_b se espera que sea próximo a 120°; mientras que en la estructura (II), la hibridación del N_a es sp^3 de forma que el ángulo H—N_a—N_b se espera que sea próximo a 109°. Experimentalmente se encuentra que el ángulo H—N_a—N_b es 109° de forma que el esquema de hibridación de la estructura (II) es la preferente. El mapa de potencial electrostático para el HN_3 se muestra a la derecha y se observa que N_a tiene carga negativa comparado con N_b y N_c, de acuerdo con nuestra estructura preferente (II).



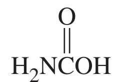
EJEMPLO PRÁCTICO A: La melamina es un compuesto de carbono, hidrógeno y nitrógeno utilizado en la fabricación de adhesivos, recubrimientos protectores y acabados textiles, (como tejidos inarrugables o de «lavar y poner»). Su composición centesimal, en masa, es 28,57% C, 4,80% H, 66,64% N. La molécula de melamina se caracteriza por un anillo de seis miembros con átomos de carbono y nitrógeno alternados. La mitad de los átomos de nitrógeno y todos los átomos de H se encuentran fuera del anillo. Para la melamina, **(a)** escriba una estructura de Lewis posible, **(b)** describa el enlace en esta molécula por el método de enlace de valencia, y **(c)** describa el enlace en el sistema del anillo mediante la teoría de orbitales moleculares.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La dimetilglioxina (DMG) es un compuesto de carbono, hidrógeno nitrógeno y oxígeno con una masa molecular de 116,12 u. En un análisis de combustión, una muestra de 2,464 g de DMG produce 3,735 g de CO_2 y 1,530 g de H_2O. En otro experimento separado, el nitrógeno de una muestra de 1,868 g de DMG se convierte en NH_3(g) que se neutraliza haciéndolo pasar por 50,00 mL de H_2SO_4(aq) 0,3600 M. Después de la neutralización del NH_3, el exceso de H_2SO_4(aq) necesita 18,63 mL de NaOH(aq) 0,2050 M para su neutralización. Utilizando estos datos, determine para la dimetilglioxina **(a)** la estructura de Lewis más aceptable **(b)** un esquema de los posibles enlaces, según la Figura 11.18.

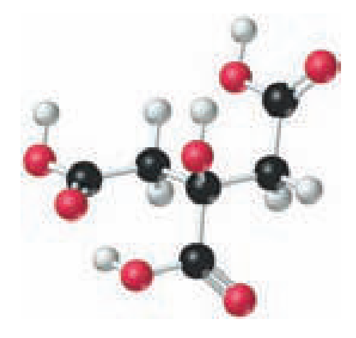
Ejercicios

Método de enlace de valencia

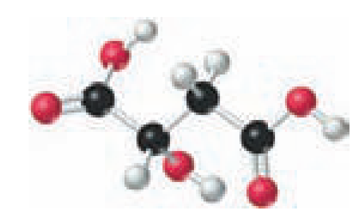
1. Indique algunas razones por las que el método de enlace de valencia es superior a las estructuras de Lewis para describir los enlaces covalentes.
2. Establezca por qué es necesario hibridar los orbitales atómicos cuando se aplica el método de enlace de valencia. Es decir, por qué hay tan pocas moléculas que pueden describirse únicamente mediante el solapamiento de orbitales atómicos puros?
3. Describa la geometría molecular del H_2O sugerida por cada uno de los siguientes métodos: **(a)** teoría de Lewis; **(b)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos simples; **(c)** teoría RPECV: **(d)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos híbridos.
4. Describa la geometría molecular del CCl_4 según cada uno de los siguientes métodos: **(a)** teoría de Lewis; **(b)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos simples; **(c)** teoría RPECV; **(d)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos híbridos.
5. Para cada una de las siguientes especies CO_3^{2-}, SO_2, CCl_4, CO, NO_2^-, ¿espera encontrar hibridación sp^2 en el átomo central?
6. Describa la posible estructura y enlace en: **(a)** HI; **(b)** BrCl; **(c)** H_2Se; **(d)** OCl_2 de la misma forma que en el Ejemplo 11.1.
7. Para cada una de las siguientes especies, identifique el átomo(s) central y proponga un esquema de hibridación para esos átomos: **(a)** CO_2; **(b)** $HONO_2$; **(c)** ClO_3; **(d)** BF_4^-.
8. Proponga una estructura de Lewis aceptable, la estructura geométrica y el esquema de hibridación para la molécula de NSF.
9. Describa un esquema de hibridación para el átomo de Cl central en la molécula de ClF_3 que sea consistente con la forma geométrica descrita en la Tabla 10.1. ¿Qué orbitales del átomo de Cl están implicados en los solapamientos y cuáles están ocupados por pares de electrones solitarios?
10. Describa la hibridación del átomo central de S en la molécula de SF_4 que sea consistente con la forma geométrica descrita en la Tabla 10.1. ¿Qué orbitales del átomo de S están implicados en los solapamientos y cuáles están ocupados por pares de electrones solitarios?
11. Asocie cada una de las siguientes especies con uno de estos esquemas de hibridación: sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2. **(a)** PF_6^-; **(b)** COS; **(c)** $SiCl_4$; **(d)** NO_3^-; **(e)** AsF_5.
12. Proponga un esquema de hibridación que tenga en cuenta los enlaces formados por el átomo de carbono central en cada una de las siguientes moléculas: **(a)** cianuro de hidrógeno, HCN; **(b)** alcohol metílico, CH_3OH; **(c)** acetona, $(CH_3)_2CO$; **(d)** ácido carbámico,



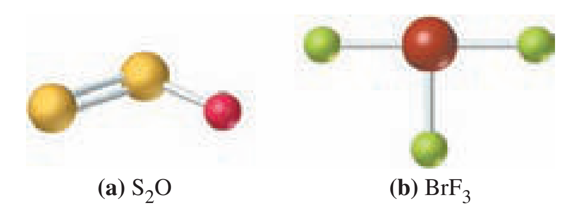
13. Indique cuál de las siguientes moléculas y iones son lineales, cuáles son planas y cuáles ni lineales ni planas. Después, proponga esquemas de hibridación para los átomos centrales. **(a)** $Cl_2C{=}CCl_2$; **(b)** $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$; **(c)** $F_3C{-}C{\equiv}N$; **(d)** $[S{-}C{\equiv}N]^-$.
14. Represente como en la Figura 11.17, las estructuras de las siguientes moléculas en función del solapamiento de orbitales atómicos simples y orbitales híbridos: **(a)** CH_2Cl_2; **(b)** OCN^-; **(c)** BF_3.
15. Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y después etiquete cada enlace σ y π. **(a)** HCN; **(b)** C_2N_2; **(c)** $CH_3CHCHCCl_3$; **(d)** HONO.
16. Represente el enlace en la molécula de dióxido de carbono, CO_2, por **(a)** una estructura de Lewis y **(b)** el método de enlace de valencia. Identifique los enlaces σ y π, el esquema de hibridación necesario y el solapamiento de orbitales.
17. Represente como en la Figura 11.18, el enlace en cada una de las siguientes moléculas: **(a)** CCl_4; **(b)** ONCl;**(c)** HONO; **(d)** $COCl_2$.
18. Represente como en la Figura 11.18, el enlace en cada uno de los siguientes iones: **(a)** NO_2^-; **(b)** I_3^-; **(c)** $C_2O_4^{2-}$; **(d)** HCO_3^-.
19. El modelo molecular que se muestra a continuación representa al ácido cítrico, un componente del zumo de cítricos. Represente como en la Figura 11.18, el enlace en esta molécula indicando los esquemas de hibridación y el solapamiento de orbitales.



20. El ácido málico es un ácido orgánico que se encuentra en las manzanas y otras frutas sin madurar. Con ayuda del modelo molecular que se muestra a continuación, represente como en la Figura 11.18, el enlace en esta molécula indicando la hibridación y el solapamiento de orbitales.

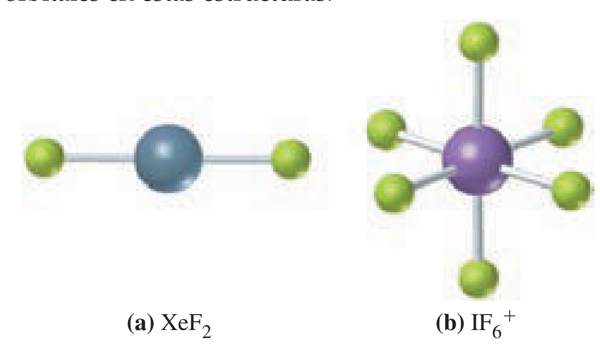


21. A continuación se muestran dos modelos de bolas y barras. Describa la hibridación y el solapamiento de orbitales en estas estructuras.



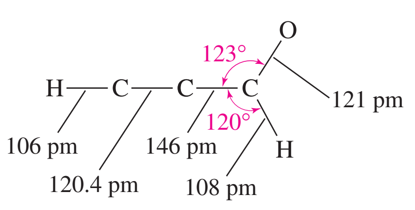
(a) S_2O **(b)** BrF_3

22. A continuación se muestran dos modelos de bolas y barras. Describa los esquemas de hibridación y el solapamiento de orbitales en estas estructuras.

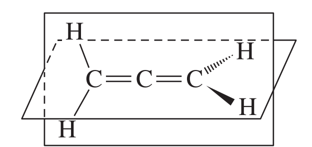


(a) XeF_2 **(b)** IF_6^+

23. Proponga un esquema de enlace consistente con la estructura del propinal. (*Sugerencia*: consulte la Tabla 10.2 para confirmar el carácter múltiple de algunos de los enlaces.)



24. La estructura del aleno, CH_2CCH_2, se muestra a continuación. Proponga la hibridación de los átomos de C en esta molécula.



25. El ácido angélico, que se muestra a continuación, se encuentra en la raíz del sumbol, una planta utilizada como estimulante.

H CH$_3$
H$_3$C COOH

Represente como en la Figura 11.18, el enlace en la molécula de ácido angélico indicando los esquemas de hibridación y el solapamiento de orbitales. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden encontrarse en el mismo plano?

26. A continuación se muestra el ácido dimetilolpropiónico, que se utiliza en la preparación de resinas.

O CH$_3$
HO—C—C—CH$_2$OH
CH$_2$OH

Represente como en la Figura 11.18, el enlace en la molécula del ácido dimetilolpropiónico indicando los esquemas de hibridación y el solapamiento de orbitales. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden encontrarse en el mismo plano?

Teoría de orbitales moleculares

27. Explique la diferencia fundamental en la forma de describir un enlace covalente mediante el método de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares.

28. Describa el orden de enlace del carbono diatómico, C_2, con la teoría de Lewis y la teoría de orbitales moleculares y explique por qué los resultados son diferentes.

29. La molécula de $N_2(g)$ tiene una energía de enlace excepcionalmente alta. ¿Cuál de las dos especies N_2^- o N_2^{2-} considera que debe ser estable en estado gaseoso? Explíquelo.

30. Se ha comprobado el paramagnetismo de la molécula B_2 en estado gaseoso. Explique por qué esta observación confirma que los orbitales π_{2p} tienen una energía menor que el orbital σ_{2p} para el B_2.

31. En la discusión sobre el enlace no se ha visto un orden de enlace más alto que el triple. Utilice los diagramas de niveles de energía de la Figura 11.6 para demostrar que esto es lo previsto por la teoría.

32. ¿Es correcto decir que cuando una molécula diatómica pierde un electrón la energía de enlace siempre disminuye, es decir, que el enlace siempre se hace más débil? Explíquelo.

33. Para los siguientes pares de orbitales moleculares, indique el que espere que tenga energía más baja y justifique su elección. **(a)** σ_{1s} o σ^*_{1s}; **(b)** σ_{2s} o σ_{2p}; **(c)** σ^*_{1s} o σ_{2s}; **(d)** σ_{2p} o σ^*_{2p};

34. Para cada una de las especies C_2^+, O_2^-, F_2^+ y NO^+,
(a) Escriba el diagrama de orbitales moleculares, como en el Ejemplo 11.6.
(b) Determine el orden de enlace e indique si espera que la especie sea estable o inestable.
(c) Determine si la especie es diamagnética o paramagnética. Si es paramagnética, indique el número de electrones desapareados.

35. Escriba diagramas de orbitales moleculares aceptables para las siguientes especies diatómicas *heteronucleares*: **(a)** NO; **(b)** NO^+; **(c)** CO; **(d)** CN; **(e)** CN^-; **(f)** CN^+; **(g)** BN.

36. Hemos utilizado el término «isoelectrónico» para referirnos a átomos con configuraciones electrónicas idénticas. En la teoría de orbitales moleculares este término puede aplicarse también a especies moleculares. ¿Qué especies del Ejercicio 35 son isoelectrónicas?

37. Para las especies NO^+ y N_2^+, utilice la teoría de orbitales moleculares para responder las siguientes cuestiones:
(a) Escriba la configuración de orbitales moleculares de cada ion (ignore los electrones 1*s*).
(b) Calcule el orden de enlace de cada ion.
(c) ¿Cuál de estos iones es paramagnético?¿Cuál diamagnético?
(d) ¿Cuál de estos iones piensa que debe tener mayor longitud de enlace? Explíquelo.

38. Para las especies CO^+ y CN^- utilice la teoría de orbitales moleculares para responder las siguientes cuestiones:
(a) Escriba la configuración de orbitales moleculares de cada ion (ignore los electrones 1*s*).
(b) Calcule el orden de enlace de cada ion.
(c) ¿Cuál de estos iones es paramagnético?¿Cuál diamagnético?
(d) ¿Cuál de estos iones piensa que debe tener mayor longitud de enlace? Explíquelo.

39. Construya el diagrama de orbitales moleculares para la molécula CF. ¿Espera que la longitud de enlace del CF^+ es mayor o menor que la del CF?

40. Construya el diagrama de orbitales moleculares para la molécula CaF. ¿Espera que la longitud de enlace del CaF^+ es mayor o menor que la del CaF?

Orbitales moleculares deslocalizados

41. Explique por qué el concepto de orbitales moleculares deslocalizados es esencial para comprender el enlace en la molécula de benceno, C_6H_6.

42. Explique cómo es posible evitar el concepto de resonancia utilizando la teoría de orbitales moleculares.

43. ¿En cuál de las siguientes moléculas se pueden encontrar orbitales moleculares deslocalizados: **(a)** C_2H_4; **(b)** SO_2; **(c)** H_2CO? Explíquelo.

44. ¿En cuál de los siguientes iones espera encontrar orbitales moleculares deslocalizados: **(a)** HCO_2^-; **(b)** CO_3^{2-}; **(c)** CH_3^+? Explíquelo.

Enlace metálico

45. ¿Qué factores son especialmente importantes para determinar si una sustancia tiene propiedades metálicas? **(a)** número atómico; **(b)** masa atómica; **(c)** número de electrones de valencia; **(d)** número de orbitales atómicos vacantes; **(e)** número total de capas electrónicas en el átomo. Explíquelo.

46. Sobre la base de las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los átomos, ¿cómo espera que sean los puntos de fusión y la dureza del sodio, hierro y cinc, de forma comparativa? Explíquelo.

47. ¿Cuántos niveles de energía están presentes en la banda de conducción 3*s* de un monocristal de sodio que pesa 26,8 mg? ¿Cuántos electrones están presentes en esta banda?

48. El magnesio es un excelente conductor eléctrico aunque tiene una subcapa 3*s* llena con la configuración electrónica: $[Ne]3s^2$. Utilice la teoría de bandas para explicar por qué el magnesio conduce la electricidad.

Semiconductores

49. A partir de la siguiente lista de términos: conductor eléctrico, aislante, semiconductor, elija el que caracteriza mejor los siguientes materiales: **(a)** acero inoxidable; **(b)** cloruro de sodio sólido: **(c)** azufre; **(d)** germanio; **(e)** agua de mar; **(f)** yodo sólido.

50. ¿En qué tipo de material es mayor la separación de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción: metal, semiconductor o aislante? Justifíquelo.

51. ¿Cuál de las siguientes sustancias daría lugar a un semiconductor de tipo-*p* si se le añade, en cantidades de trazas, al silicio?: **(a)** azufre, **(b)** arsénico, **(c)** plomo, **(d)** boro, **(e)** arseniuro de galio, **(f)** galio. Explíquelo.

52. ¿Cuál de las siguientes sustancias darían lugar a un semiconductor de tipo-*n* si se le añade, en cantidades de trazas, al germanio?: **(a)** azufre, **(b)** aluminio, **(c)** estaño, **(d)** sulfuro de cadmio, **(e)** arsénico, **(f)** arseniuro de galio. Explíquelo.

53. El efecto de la variación de la temperatura en la conductividad eléctrica del silicio ultrapuro es bastante diferente al efecto en el silicio que contiene trazas de arsénico. ¿Por qué sucede esto?

54. Explique por qué la conductividad eléctrica de un semiconductor aumenta significativamente si hay presentes trazas de átomos dadores o aceptores, pero no cambia si ambos están presentes en la misma cantidad?

55. La energía interbandas, ΔE, para el silicio es 110 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda mínima que puede promover un electrón desde la banda de valencia a la de conducción en el silicio? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?

56. Explique por qué la luz solar de la Figura 11.40 funciona en un amplio intervalo de longitudes de onda en lugar de una longitud de onda única ¿es frecuente este fenómeno cuando están implicados efectos cuánticos?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

57. La estructura de Lewis del N_2 indica que el enlace nitrógeno-nitrógeno es un enlace covalente triple. Otras evidencias sugieren que el enlace σ en esta molécula implica el solapamiento de orbitales híbridos *sp*.
(a) Dibuje los diagramas de orbitales de los átomos de N para describir el enlace en el N_2.
(b) ¿Puede describirse este enlace con la hibridación sp^2 o sp^3 de los átomos de N? ¿Puede describirse el enlace en la molécula de N_2 mediante orbitales sin hibridar? Explíquelo.

58. Demuestre que tanto el método de enlace de valencia como la teoría de orbitales moleculares explican la existencia de la molécula covalente Na_2 en estado gaseoso. ¿Se podría predecir la molécula Na_2 mediante la teoría de Lewis?

59. Un grupo de espectroscopistas cree que ha detectado una de las siguientes moléculas: NeF, NeF^+ o NeF^-. Suponga que se aplican los diagramas de niveles de energía de la Figura 11.26 y describa el enlace en estas especies. Indique cuál de estas especies pueden haber observado los espectroscopistas.

60. La teoría de Lewis explica de forma satisfactoria el enlace en el compuesto iónico K_2O. Sin embargo no explica fácilmente la formación de los compuestos iónicos superóxido de potasio, KO_2 y peróxido de potasio, K_2O_2.
(a) Demuestre que la teoría de orbitales moleculares puede explicarlas.
(b) Escriba las estructuras de Lewis consistentes con la explicación de orbitales moleculares.

61. El compuesto sexquióxido de potasio tiene la fórmula empírica K_2O_3. Demuestre que este compuesto se puede describir mediante una combinación apropiada de los iones potasio, peróxido y superóxido. Escriba una estructura de Lewis para la unidad fórmula de este compuesto.

62. Dibuje una estructura de Lewis para la molécula de urea $CO(NH_2)_2$ y determine su forma geométrica con la teoría RPECV. Después revise su respuesta sabiendo que todos los átomos se encuentran en el mismo plano y que todos los ángulos de enlace son de 120°. Proponga la hibridación y el enlace consistente con estas observaciones experimentales.

63. El nitrato de metilo, CH_3NO_3, se utiliza como propulsor en los cohetes. El esqueleto estructural de la molécula es CH_3ONO_2. El átomo de N y los tres átomos de O se encuentran en el mismo plano, pero el grupo CH_3 no está en el mismo plano que el grupo NO_3. El ángulo de enlace C—O—N es 105° y el ángulo de enlace O—N—O es 125°. La longitud de uno de los enlaces nitrógeno-oxígeno es 136 pm y la de los otros dos 126 pm.
(a) Dibuje un esquema de la molécula indicando su forma geométrica.
(b) Etiquete todos los enlaces de la molécula como σ y π e indique los probables solapamientos entre los orbitales implicados.
(c) Explique por qué no son iguales todas las longitudes de enlace nitrógeno-oxígeno.

64. El nitrato de flúor, $FONO_2$, es un agente oxidante utilizado como propulsor de cohetes. En los siguientes datos bibliográficos para el FO_aNO_2, el subíndice «a» indica que este átomo de O es diferente de los otros dos.
Longitudes de enlace: N—O = 129 pm;
N—O_a = 139 pm; O_a—F = 142 pm
Ángulos de enlace: O—N—O = 125°
F—O_a—N = 105°
El plano NO_aF es perpendicular al plano O_2NO_a.
Utilice estos datos para construir una o más estructuras de Lewis, un esquema tridimensional de la molécula y un esquema de enlace posible que muestre la hibridación y los solapamientos de orbitales.

65. Dibuje una estructura o estructuras de Lewis para el ion nitrito, NO_2^-. Después proponga un esquema de enlace para describir los enlaces σ y π de este ion. ¿Qué conclusión puede sacar sobre el número y tipos de orbitales moleculares π en este ion? Explíquelo.

66. En la reacción que se muestra a continuación, se produce la transferencia de un ion fluoruro desde el ClF_3 al AsF_5 para formar los iones ClF_2^+ y AsF_6^-. Como resultado, debe cambiar la hibridación de cada uno de los átomos centrales. Indique para cada molécula de reactivo y ion producto **(a)** su estructura geométrica y **(b)** la hibridación de su átomo central

$$ClF_3 + AsF_5 \longrightarrow (ClF_2^+)(AsF_6^-)$$

67. En estado gaseoso, las moléculas de HNO_3 tienen dos distancias de enlace nitrógeno-oxígeno de 121 pm y una de 140 pm. Dibuje una estructura o estructuras de Lewis posibles que reflejen este hecho, y proponga un esquema de enlace como en la Figura 11.18.

68. La especie He_2 no existe como molécula estable, pero hay evidencia de la formación de esta molécula entre átomos de He excitados electrónicamente. Escriba un diagrama de orbitales moleculares que tenga en cuenta este hecho.

69. La molécula de formamida, $HCONH_2$ tiene los siguientes ángulos de enlace aproximados: H—C—O, 123°; H—C—N, 113°; N—C—O, 124°; C—N—H, 119°; H—N—H, 119°;. La longitud del enlace C—N es 138 pm. Se pueden escribir dos estructuras de Lewis para esta molécula siendo la verdadera estructura un híbrido de resonancia de las dos. Proponga la hibridación y los enlaces en cada estructura.

70. La piridina, C_5H_5N, se utiliza en la síntesis de vitaminas y drogas. La molécula se puede considerar derivada de la molécula de benceno por sustitución de una unidad CH por un átomo de N. Dibuje los diagramas de orbitales que muestren los orbitales de los átomos C y N implicados en los enlaces σ y π de la piridina. ¿Cuántos orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes de tipo π están presentes? ¿Cuántos electrones deslocalizados hay?

71. Una de las características de los orbitales moleculares antienlazantes es la presencia de un plano nodal. ¿Cuál de los orbitales moleculares enlazantes considerados en este capítulo tienen planos nodales? Explique cómo un orbital molecular puede tener un plano nodal y aún así ser un orbital molecular enlazante.

72. El ion F_2Cl^- es lineal pero el ion F_2Cl^+ es angular. Describa la hibridación del átomo central de Cl consistente con estas estructuras diferentes.

73. El cianoacetato de etilo, un producto químico utilizado en la síntesis de colorantes y productos farmacéuticos, tiene la siguiente composición centesimal, en masa: 53,09% C, 6,24% H, 12,39% N y 28,29% O. Indique un esquema de enlace para esta sustancia, de la misma forma que en la Figura 11.18. El esquema debe indicar los solapamientos de orbi-

tales, los enlaces σ y π y los ángulos de enlace esperados.

74. Un determinado monómero utilizado en la síntesis de polímeros tiene un átomo de nitrógeno y la siguiente composición centesimal en masa: 67,90% C, 5,70% H y 26,40% N. Haga un esquema de la probable estructura geométrica de esta molécula con los valores esperados de todas las longitudes y ángulos de enlace.

75. Una célula solar que tiene un 15% de eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica, produce un flujo de energía de 1,00 kW/m^2 cuando se expone a luz solar intensa. **(a)** Si la célula tiene un área de 40,0 cm^2, ¿cuál es la potencia de salida de la célula, en vatios?
(b) Si la potencia calculada en (a) se obtiene con una diferencia de potencial de 0,45 V. ¿Cuánta corriente produce la célula?

76. El 2,4-diisocianato de tolueno se utiliza en la fabricación de espuma de poliuretano. Su fórmula estructural se muestra a continuación.

Describa la hibridación de los átomos marcados con un asterisco e indique los valores de los ángulos de enlace marcados con α y β.

77. El anión I_4^{2-} es lineal, y el anión I_5^- tiene forma de V, con un ángulo de 95° entre los dos trazos de la V. Proponga la hibridación de los átomos centrales de estos iones que sea consistente con estas observaciones.

78. El pentadieno, C_5H_8 tiene tres isómeros, dependiendo de la posición de los dos dobles enlaces. Determine la forma de estos dos isómeros utilizando la teoría RPECV. Describa el enlace en estas moléculas utilizando el método de enlace de valencia. ¿están de acuerdo las formas con las teorías? Utilice la teoría de orbitales moleculares para decidir cuál de estas moléculas tiene un sistema π deslocalizado. Haga un esquema de los orbitales moleculares y un diagrama de niveles de energía.

79. Un hidrocarburo conjugado tiene una alternancia de enlaces dobles y sencillos. Dibuje los orbitales moleculares del sistema π del 1,3,5-hexatrieno. Si la energía necesaria para excitar un electrón del HOMO al LUMO correspon de a una longitud de onda de 256 nm, ¿espera que la longitud de onda de la excitación correspondiente en el 1,3,5,7-octatetraeno sea más larga o más corta?

Problemas de seminario

80. La energía de resonancia es la diferencia de energía entre una molécula real, un híbrido de resonancia y su estructura resonante más importante. Para determinar la energía de resonancia del benceno, podemos determinar la energía de enlace del benceno y la correspondiente a una de las estructuras de Kekulé. La energía de resonancia es la diferencia entre estas dos magnitudes.
(a) Utilice los datos del Apéndice D para determinar la entalpía de hidrogenación del benceno líquido a ciclohexano líquido.
(b) Utilice los datos del Apéndice D para determinar la entalpía de hidrogenación del ciclohexeno líquido a ciclohexano líquido.

$$+ \ H_2(g) \longrightarrow$$

Para la entalpía de formación del ciclohexeno líquido, utilice $\Delta_f H° = -38{,}5$ kJ/mol.
(c) Suponga que la entalpía de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno es tres veces mayor que la del ciclohexeno y calcule la energía de resonancia del benceno.
(d) Otra forma de determinar la energía de resonancia es mediante las energías de enlace. Utilice las energías de enlace de la Tabla 10.3 (Sección 10.9) para determinar el cambio de entalpía total necesaria para romper todos los enlaces en una estructura de Kekulé del benceno. A continuación, determine el cambio de entalpía para la disociación del C_6H_6(g) en átomos gaseosos utilizando los datos de la Tabla 10.3 y el Apéndice D. Después, calcule la energía de resonancia del benceno.

81. La corriente eléctrica alterna de 60 ciclos (AC) utilizada habitualmente en los hogares cambia de polaridad 120 veces por segundo. Es decir, en un período de tiempo de un segundo, un terminal en un dispositivo eléctrico es positivo 60 veces y negativo 60 veces. En la corriente eléctrica continua (DC), el flujo entre terminales tiene únicamente una dirección. Un *rectificador* es un dispositivo que convierte la corriente alterna en corriente continua. Un tipo de rectificador es el de unión *p-n*. Habitualmente se encuentra incorporado en adaptadores que son necesarios en dispositivos electrónicos domésticos. En este rectificador, hay un semiconductor de tipo *p* en contacto con uno de tipo *n* en la unión *p-n*. Cada semiconductor está conectado a uno de los terminales de la corriente alterna AC. Describa cómo funciona un rectificador. Es decir, demuestre que cuando los semiconductores se conectan a los terminales en una salida de AC, la mitad del tiempo se produce un gran flujo de carga y la mitad del tiempo no hay flujo de carga a través de la unión *p-n*.

82. El furano, C_4H_4O es una sustancia que procede de la cascarilla de la avena, mazorcas de maíz, y otros residuos de celulosa. Es un material de partida para la síntesis de otros productos químicos utilizados como medicamentos y herbicidas. La molécula de furano es plana y los átomos de C y O están unidos en un anillo pentagonal. Los átomos de H están unidos a los átomos de C. El comportamiento químico de la molécula sugiere que es un híbrido de resonancia con varias estructuras resonantes. Estas estructuras muestran que el carácter de doble enlace está asociado con el anillo completo mediante la nube de electrones π.
(a) Dibuje las estructuras de Lewis de algunas estructuras resonantes para el híbrido que acabamos de mencionar.
(b) Dibuje los diagramas de orbitales que muestran los orbitales implicados en los enlaces σ y π del furano. (*Sugerencia:* solo necesita utilizar una de las estructuras resonantes, la que no tiene cargas formales.)

(c) ¿Cuántos electrones π hay en la molécula de furano? Demuestre que este número de electrones π es el mismo independientemente de la estructura resonante que utilice en su razonamiento.

83. Como se vio en el apartado ¿Está preguntándose…? 11.2, los orbitales híbridos *sp* son combinaciones algebraicas de los orbitales *s* y *p*. Las combinaciones adecuadas de los orbitales 2*s* y 2*p* son

$$\psi_1(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(2s) + \psi(2p_z)]$$

$$\psi_2(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(2s) - \psi(2p_z)]$$

(a) Construya un gráfico en coordenadas polares en el plano *xz*, de forma semejante a la Figura 8.26, por combinación de las funciones apropiadas de la Tabla 8.1. En una representación polar, el valor de r/a_0 se toma como valor fijo, por ejemplo, 1. Describa las formas y fases de las diferentes regiones de los orbitales híbridos y compárelas con las mostradas en la Figura 11.11.

(b) Compruebe que las combinaciones empleadas en los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ dan orbitales híbridos semejantes pero apuntando en diferente dirección.

(c) Las combinaciones para los orbitales híbridos sp^2 en el plano *xy* son

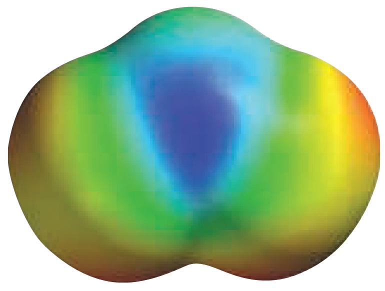
$$\psi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi(2p_x)$$

$$\psi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(2p_y)$$

$$\psi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(2p_y)$$

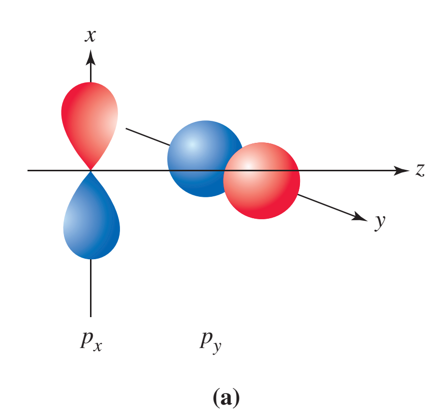
Mediante representaciones polares, en el plano *xy*, demuestre que estas funciones corresponden a los híbridos sp^2 descritos en la Figura 11.9.

84. En el Capítulo 10 vimos que las diferencias de electronegatividad determinan si existen en la molécula dipolos de enlace y que la forma molecular determina si los dipolos de enlace se cancelan (moléculas no polares) o se combinan para producir un momento dipolar resultante (moléculas polares). Así, la molécula de ozono, O_3, no tiene dipolos de enlace porque todos los átomos son iguales. Aún así, el O_3 *tiene* un momento dipolar resultante: $\mu = 0{,}534$ D. El mapa de potencial electrostático para el ozono se muestra a continuación. Utilice este mapa para decidir la dirección del dipolo. Utilizando las ideas del enlace deslocalizado en las moléculas, ¿puede racionalizar este mapa de potencial electrostático?

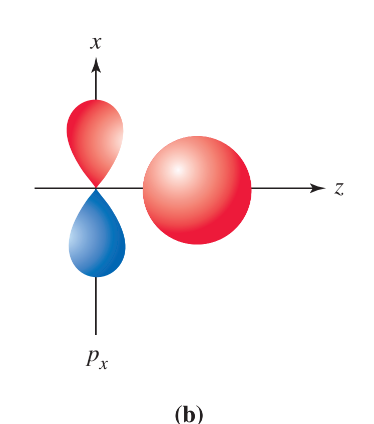


85. La boracina, $B_3N_3H_6$ con frecuencia se considera como un benceno inorgánico debido a su estructura similar. Como el benceno, la boracina tiene un sistema π deslocalizado. Describa los orbitales moleculares del sistema π. Identifique el orbital ocupado más alto (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). ¿Cuántos nodos posee el LUMO?

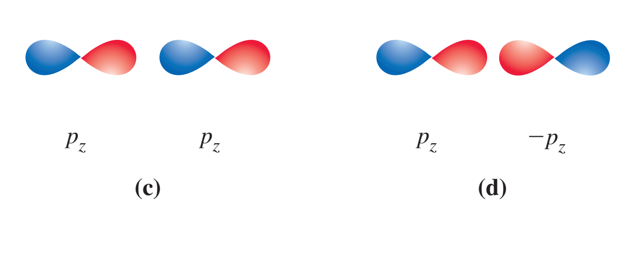
86. ¿Cuál de las siguientes combinaciones de orbitales dan lugar a orbitales moleculares enlazantes? Para estas combinaciones etiquete los orbitales moleculares enlazantes como σ o π.



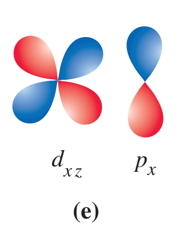
(a)



(b)



(c) **(d)**



(e)

87. Construya un diagrama de orbitales moleculares para el HF y etiquete los orbitales moleculares como enlazantes, antienlazantes o no enlazantes.

88. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** sp^2; **(b)** σ^*_{2p}; **(c)** orden de enlace; **(d)** enlace π.

89. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** hibridación de orbitales atómicos; **(b)** esqueleto de enlaces σ; **(c)** estructuras de Kekulé del benceno, C_6H_6; **(d)** teoría de bandas del enlace metálico.

90. Explique las diferencias importantes entre los términos de cada uno de los siguientes pares: **(a)** enlaces σ y π; **(b)** electrones localizados y deslocalizados; **(c)** orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes; **(d)** metal y semiconductor.

91. Una molécula cuyo átomo central utiliza orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces covalentes es **(a)** PCl_5; **(b)** N_2; **(c)** SO_2; **(d)** He_2.

92. El ángulo de enlace en el H_2Se tiene un valor de **(a)** entre 109° y 120°; **(b)** menor que el de H_2S; **(c)** menor que el de H_2S pero no menos de 90°; **(d)** menor de 90°.

93. El esquema de hibridación para el átomo central incluye la contribución de un orbital *d* en **(a)** I_3^-; **(b)** PCl_3; **(c)** NO_3^-; **(d)** H_2Se.

94. De las siguientes especies, la que tiene orden 1 es **(a)** H_2^+; **(b)** Li_2; **(c)** He_2; **(d)** H_2^-.

95. El esquema de hibridación para el Xe en el XeF_2 es **(a)** *sp*; **(b)** sp^3; **(c)** sp^3d; **(d)** sp^3d^2.

96. Se encuentran orbitales moleculares deslocalizados en **(a)** H_2; **(b)** HS^-; **(c)** CH_4; **(d)** Si(s).

97. De los siguientes materiales, el mejor conductor eléctrico es **(a)** Li(s); **(b)** Br_2(l); **(c)** Ge(s); **(d)** Si(s).

98. Una sustancia en la que solapan las bandas de conducción y valencia es **(a)** un semiconductor; **(b)** un metaloide; **(c)** un metal; **(d)** un aislante.

99. Explique por qué la estructura molecular del BF_3 no puede describirse adecuadamente mediante el solapamiento de orbitales puros *s* y *p*.

100. ¿Por qué la hibridación sp^3d no justifica el enlace en la molécula BrF_5? ¿Cuál es la hibridación correcta? Justifíquelo.

101. ¿Cuál es el número total de **(a)** enlaces σ y **(b)** enlaces π en la molécula CH_3NCO?

102. ¿Cuáles de las siguientes especies son paramagnéticas? **(a)** B_2; **(b)** B_2^-; **(c)** B_2^+ ¿Qué especie tiene el enlace más fuerte?

103. Utilice la configuración de orbitales moleculares de valencia para determinar cuál de las siguientes especies tiene energía de ionización más baja: **(a)** C_2^+; **(b)** C_2; **(c)** C_2^-;

104. Utilice la configuración de orbitales moleculares de valencia para determinar cuál de las siguientes especies tiene mayor afinidad electrónica: **(a)** C_2^+; **(b)** Be_2; **(c)** F_2; **(d)** B_2^+.

105 ¿Cuál de las siguientes moléculas diatómicas cree que puede tener mayor energía de enlace, Li_2 o C_2? Explíquelo.

106. Construya un mapa conceptual que incluya las ideas de la teoría de enlace de valencia.

107. Construya un mapa conceptual que conecte las ideas de la teoría de orbitales moleculares.

108. Construya un mapa conceptual que describa la interconexión entre la teoría de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares en la descripción de estructuras resonantes.

12

Fuerzas intermoleculares: líquidos y sólidos

CONTENIDO

En esta escena de la Antártida, el agua existe en los tres estados de la materia, sólido en el hielo, líquido en el mar, y gas en la atmósfera. Los sólidos, líquidos y gases se compararon a nivel macroscópico y microscópico en el Capítulo 1 (*véase* la Figura 1.7).

Cuando hacemos cubos de hielo poniendo agua en una bandeja en el congelador, las moléculas de agua pierden energía y gradualmente se hacen más lentas. Las fuerzas atractivas (intermoleculares) entre las moléculas predominan y el agua se solidifica en hielo. Cuando un cubo de hielo se funde, las moléculas de agua absorben energía de los alrededores que llega a superar las fuerzas intermoleculares dentro del cubo de hielo y se convierte en estado líquido. En el estudio de los gases, buscamos intencionadamente condiciones en las que las fuerzas entre las moléculas, fuerzas intermoleculares, fueran despreciables. Este método nos permitió describir los gases con la ecuación del gas ideal y explicar su comportamiento con la teoría cinético-molecular de los gases. Para describir los otros estados de la materia, líquidos y sólidos, debemos identificar diferentes fuerzas intermoleculares y después buscar situaciones en las que las fuerzas intermoleculares sean significativas. Después, consideramos algunas propiedades interesantes de los líquidos y sólidos relacionados con las intensidades de estas fuerzas.

► Dos de los muchos fenómenos naturales descritos en este capítulo incluyen la estructura de los sólidos, más ordenada que la de los líquidos y la variación de la densidad con el estado de la materia.

12.1 Fuerzas intermoleculares

En el estudio de los gases observamos que, a presiones altas y temperaturas bajas, las fuerzas intermoleculares hacen que el comportamiento del gas se separe de la idealidad. Cuando estas fuerzas son suficientemente fuertes, el gas se condensa a líquido. Es decir, las fuerzas intermoleculares mantienen las moléculas suficientemente próximas como para que estén confinadas en un volumen definido, como se espera para el estado líquido.

Las fuerzas intermoleculares son importantes para establecer la forma y el comportamiento de la materia. El origen de las fuerzas intermoleculares procede de la distribución permanente y momentáneamente desigual de la densidad electrónica dentro de las moléculas.

Fuerzas de Van der Waals

Debido a que el helio no forma enlaces químicos estables, podría esperarse que este elemento permaneciera como gas, hasta 0 K. Aunque permanece como gas hasta temperaturas muy bajas, condensa a líquido a 4 K y se solidifica a 25 atm de presión y 1 K. Estos datos sugieren que deben existir fuerzas intermoleculares, aunque muy débiles, entre los átomos de He. Si la temperatura es suficientemente baja, estas fuerzas superan la agitación térmica y hacen que el He se condense. En esta sección examinaremos los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares conocidas en conjunto como fuerzas de **Van der Waals.** Las fuerzas intermoleculares que contribuyen al término $a(n/V)^2$ en la ecuación de Van der Waals para los gases no ideales (*véase* la Ecuación 6.26) son de este tipo.

▲ FIGURA 12.1
El fenómeno de la inducción
Un ejemplo común de inducción es la atracción de un globo hacia una superficie. El globo se carga por frotamiento, y el globo cargado induce una carga opuesta en la superficie. (*Véase* también el Apéndice B).

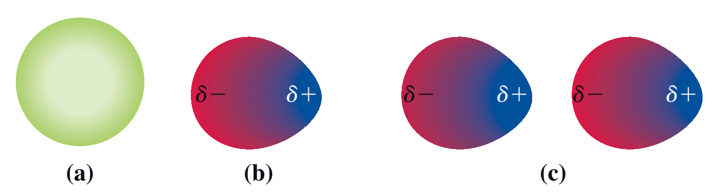
Dipolos instantáneos y dipolos inducidos

Al describir las estructuras electrónicas nos referimos a la densidad de carga electrónica o a la probabilidad de encontrar un electrón en una determinada región en un momento dado. Es probable que en un instante particular, únicamente por azar, los electrones se encuentren concentrados en una región de un átomo o molécula. Este desplazamiento de electrones hace que una especie normalmente no polar se convierta momentáneamente en polar. Se ha formado un *dipolo instantáneo*. Es decir, la molécula tiene un momento dipolar instantáneo. Después de esto, los electrones de un átomo o molécula vecina pueden desplazarse para producir también un dipolo. Esto es un proceso de inducción (*véase* la Figura 12.1), y el nuevo dipolo formado se denomina *dipolo inducido*.

Estos dos procesos, considerados de forma conjunta, conducen a una fuerza intermolecular de atracción (*véase* la Figura 12.2). Se puede llamar a esta fuerza, una atracción instantánea dipolo-dipolo inducido pero los nombres más comúnmente utilizados son **fuerza de dispersión** y **fuerza de London** (Fritz London proporcionó una explicación teórica de estas fuerzas en 1928).

Polarizabilidad es el término utilizado para describir la tendencia relativa a producirse una separación de cargas de forma que se distorsione la forma normal de un átomo o molécula. Cuanto mayor es esta tendencia, se dice que el átomo o la molécula es más polarizable. La polarizabilidad aumenta con el tamaño atómico o molecular (*véase* la siguiente tabla), que se define por el volumen de la nube electrónica alrededor de una sustancia. También, en las moléculas grandes, algunos electrones están más alejados de los núcleos y por tanto están unidos menos firmemente a ellos. Estos electrones se desplazan con más facilidad y la polarizabilidad de la molécula aumenta. Debido a que las fuer-

RECUERDE
que un dipolo de enlace resulta de la separación de los centros de las cargas positiva y negativa en un enlace covalente, que un momento dipolar resultante, μ es la suma de los dipolos de enlace teniendo en cuenta sus magnitudes y direcciones, y que una molécula *polar* (*véase* la Sección 10.7), es la que tiene un momento dipolar resultante permanente.



▲ FIGURA 12.2
Dipolos instantáneos e inducidos
(a) En la *situación normal*, una molécula no polar tiene una distribución de carga simétrica. **(b)** En la *situación instantánea*, un desplazamiento de la carga electrónica produce un dipolo instantáneo con una separación de carga representada por $\delta+$ y $\delta-$. **(c)** En un *dipolo inducido*, el dipolo instantáneo de la izquierda induce una separación de carga en la molécula de la derecha. El resultado es una atracción instantánea dipolo-dipolo inducido.

Compuesto	Polarizabilidad*, 10^{-25} cm^3	Masa Molar, g mol^{-1}	Punto de ebullición, K
H_2	7,90	2,1058	20,35
O_2	16,0	31,9988	90,19
N_2	17,6	28,0134	77,35
CH_4	26,0	16,04	109,15
C_2H_6	44,7	30,07	184,55
Cl_2	46,1	70,906	238,25
C_3H_8	62,9	44,11	231,05
CCl_4	105	153,81	349,95

*A veces, la polarizabilidad se refiere al volumen de polarizabilidad. Observe que las unidades de polarizabilidad dadas en la tabla son unidades de volumen. Esto proporciona una medida del volumen atómico o molecular.

► Recuerde del Capítulo 3, que una sustancia molecular está formada por moléculas. Las moléculas interaccionan entre sí a través de fuerzas intermoleculares relativamente débiles. Los átomos de una determinada molécula se mantienen juntos por enlaces covalentes relativamente fuertes.

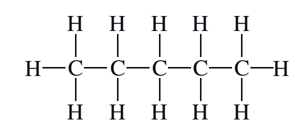
zas de dispersión son más fuertes (más atractivas) cuando la polarizabilidad aumenta, y como la polarizabilidad generalmente aumenta con la masa molecular, los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias moleculares generalmente aumentan con la masa molecular. Por ejemplo, el helio, (masa atómica 4 u) tiene un punto de ebullición de 4 K, mientras que el radón (masa atómica 222 u) tiene un punto de ebullición de 211 K. Los puntos de fusión y los puntos de ebullición de los halógenos aumentan de forma semejante en la serie F_2, Cl_2, Br_2, I_2 (*véase* la Tabla 9.5).

La intensidad de las fuerzas de dispersión también depende de la *forma molecular*. Los electrones en las moléculas alargadas se desplazan más fácilmente que en las moléculas pequeñas, compactas y simétricas; las moléculas alargadas son más polarizables. Dos sustancias con el mismo número y tipo de átomos pero con diferente forma molecular, los *isómeros*, pueden tener diferentes propiedades. Esta idea se ilustra en la Figura 12.3.

Interacciones dipolo-dipolo

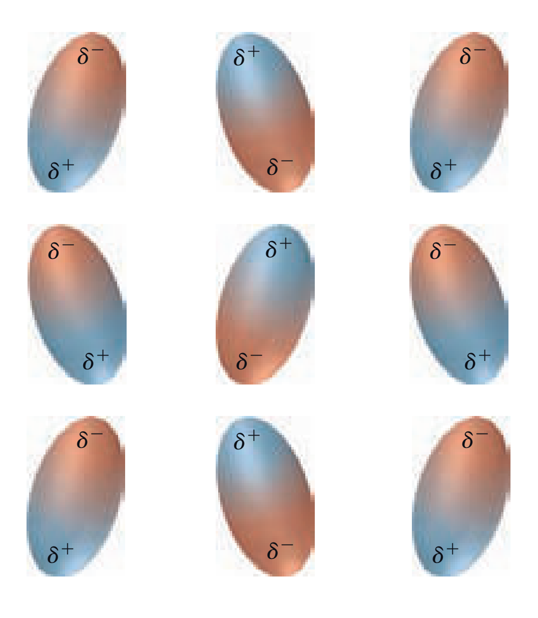
En una sustancia *polar*, las moléculas tienen momentos dipolares permanentes. El resultado es que las moléculas intentan alinearse con el extremo positivo de un dipolo dirigido hacia los extremos negativos de los dipolos vecinos (*véase* la Figura 12.4). Esta ordenación parcial de las moléculas puede hacer que una sustancia se mantenga como sólido o líquido a temperaturas más altas que las esperadas. Considere el N_2, O_2 y NO. En las moléculas de N_2 y O_2 no hay diferencia de electronegatividad y ambas sustancias son no polares. Por el contrario, en la molécula NO hay una diferencia de electronegatividad, y la molécula tiene un pequeño momento dipolar. Si se consideran solo las fuerzas de dispersión, se esperaría que el punto de ebullición del NO(l) fuera intermedio entre los de N_2(l) y O_2(l), pero en la siguiente tabla vemos que no es así. El NO(l) tiene el punto de ebullición más alto de los tres, debido a su dipolo adicional permanente.

(a) Neopentano
pe = 9,5 °C



(b) Pentano
pe = 36,1 °C

▲ FIGURA 12.3
Formas moleculares y polarizabilidad
La molécula alargada de pentano se polariza más fácilmente que la molécula compacta de neopentano. Las fuerzas intermoleculares son más fuertes en el pentano que en el neopentano. Como resultado, el pentano hierve a una temperatura más alta que el neopentano.



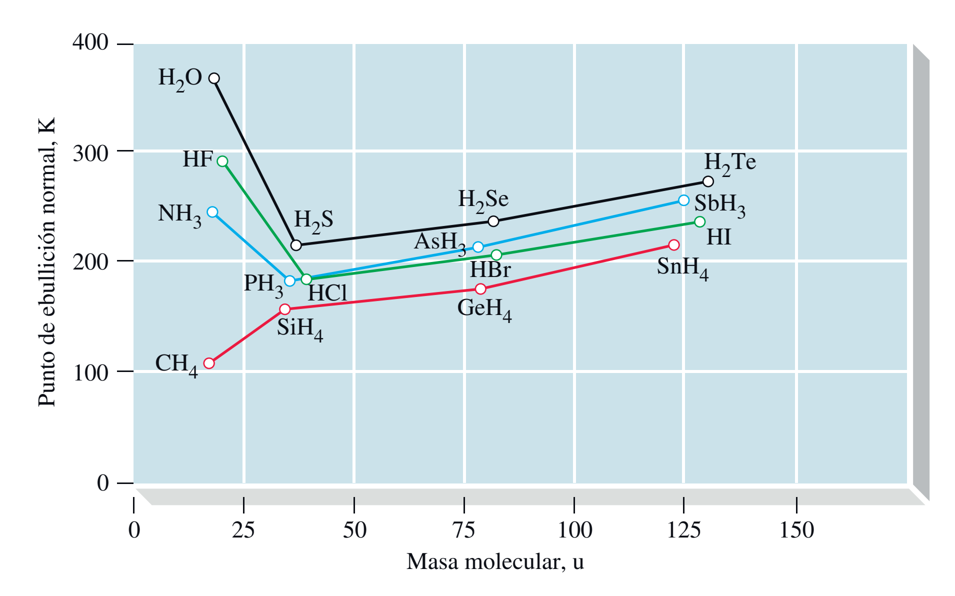
◀ FIGURA 12.4
Interacciones dipolo-dipolo
Los dipolos tienden a ordenarse por sí mismos con el extremo positivo de un dipolo apuntando hacia el extremo negativo de un dipolo vecino. Normalmente el movimiento térmico rompe esta disposición ordenada. Sin embargo, esta tendencia de los dipolos a alinearse entre sí, puede afectar a las propiedades físicas, como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos.

N_2	NO	O_2
$\mu = 0$ (no polar)	$\mu = 0{,}153$ D (polar)	$\mu = 0$ (no polar)
masa molecular = 28 u	masa molecular = 30 u	masa molecular = 32 u
pe = 77,34 K	pe = 121,39 K	pe = 90,19 K

◀ La unidad SI del momento dipolar, C m, no es adecuada para expresar los momentos dipolares moleculares. El debye (D) no es una unidad SI pero se utiliza con frecuencia. Un debye es aproximadamente $3{,}34 \times 10^{-30}$ C m.

Enlace de hidrógeno

La Figura 12.5 muestra la representación de los puntos de ebullición de una serie de compuestos semejantes en función de la masa molecular, y demuestra que algunas características no pueden explicarse por los tipos de fuerzas intermoleculares consideradas hasta este momento. Los compuestos de hidrógeno (hidruros) de los elementos del grupo 14 muestran un comportamiento normal; es decir, los puntos de ebullición aumentan de forma regular al aumentar la masa molecular. Pero hay tres excepciones sorprendentes en los grupos 15, 16 y 17. Los puntos de ebullición del NH_3, H_2O y HF son tan altos o más que los de cualquier hidruro de su grupo, no el más bajo como cabría esperar. La causa



▲ FIGURA 12.5
Comparación de los puntos de ebullición de algunos hidruros de los elementos de los grupos 14, 15, 16 y 17
Los valores para NH_3, H_2O, y HF son anormalmente altos comparados con los de otros miembros de sus grupos.

EJEMPLO 12.1 Comparación de las propiedades físicas de las sustancias polares y no polares

¿Qué compuesto orgánico espera que tenga el punto de ebullición más alto, el hidrocarburo utilizado como combustible butano, C_4H_{10}, o el disolvente orgánico acetona, $(CH_3)_2CO$?

Planteamiento

Normalmente, la primera pauta procede de la comparación de las masas moleculares. Sin embargo, como las dos sustancias tienen la misma masa molecular de 58 u, tenemos que basar nuestra predicción en otros factores.

La siguiente consideración es la polaridad de las moléculas. La diferencia de electronegatividad entre C y H es tan pequeña que generalmente los hidrocarburos, como el butano, son no polares. Sin embargo, observamos que una de las moléculas contiene un enlace carbono-oxígeno y por tanto un fuerte dipolo carbono-oxígeno. A veces es necesario hacer un esquema de la estructura de una molécula para ver si sus características de simetría hacen que los momentos de enlace se cancelen. No se necesita hacer esto con la molécula de acetona para deducir si la molécula es polar. El dipolo de enlace C═O no puede ser anulado por los dipolos de otros enlaces. Por tanto la acetona es polar.

Resolución

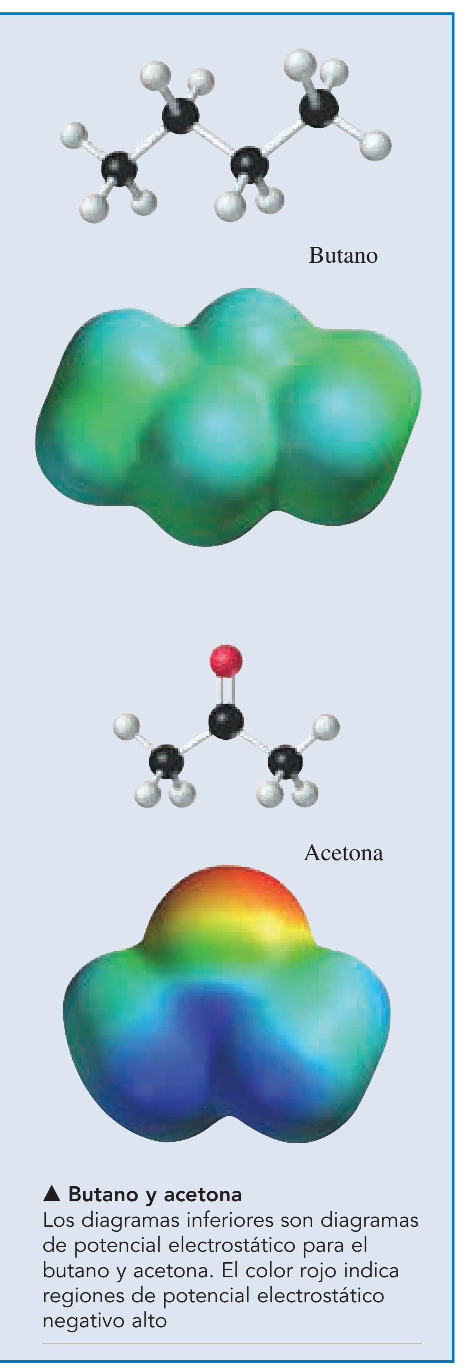
Para dos sustancias con la misma masa molecular, una polar y otra no polar, se espera que la sustancia polar, —acetona—, tenga el punto de ebullición más alto. (Los puntos de ebullición experimentales son: butano, −0,5 °C; acetona, 56,2 °C.

Conclusión

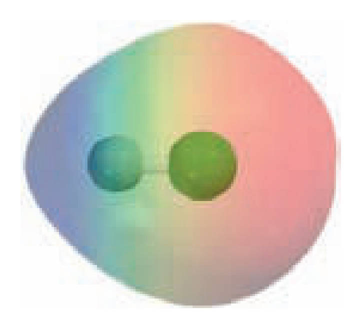
En general, cuando se comparan las propiedades de diferentes sustancias, debemos considerar los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares y los factores que afectan a la intensidad de cada tipo de fuerza. Aunque aquí no era importante, la forma tridimensional de una molécula normalmente es muy importante y normalmente es necesario hacer un esquema de la estructura molecular para ver el papel que juega la forma molecular.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de las siguientes sustancias espera que tenga el punto de ebullición más alto: C_3H_8, CO_2, CH_3CN? Explíquelo.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Clasifique los siguientes compuestos en el orden esperado de punto de ebullición creciente: C_8H_{18}, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_3CH$, C_6H_5CHO (octano, butano, isobutano, y benzaldehído, respectivamente).



▲ **Butano y acetona**
Los diagramas inferiores son diagramas de potencial electrostático para el butano y acetona. El color rojo indica regiones de potencial electrostático negativo alto



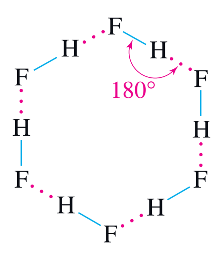
▲ **Mapa de potencial electrostático para el HF**

de este comportamiento excepcional es un tipo especial de fuerza intermolecular, como se puede ver para el fluoruro de hidrógeno en la Figura 12.6. A continuación se indican los puntos principales que se establecen en esta figura.

- La alineación de los dipolos HF coloca un átomo de H entre dos átomos de F. Como el tamaño del átomo de H es muy pequeño, los dipolos se encuentran muy próximos entre sí y producen fuertes atracciones *dipolo-dipolo*.
- Aunque un átomo de H está enlazado covalentemente a un átomo de F, también está enlazado débilmente al átomo de F de una molécula de HF cercana. Esto ocurre a través de un par de electrones solitario del átomo de F. Cada átomo de H actúa como puente entre dos átomos de F.
- El ángulo de enlace entre dos átomos de F unidos por un átomo de H (es decir, el ángulo de enlace, F—H···F) es aproximadamente 180°.

El tipo de fuerza intermolecular que hemos estado describiendo se denomina enlace de hidrógeno aunque es simplemente una atracción electrostática y no un enlace químico real como un enlace covalente. En un **enlace de hidrógeno** un átomo de H se une covalentemente a un átomo muy electronegativo que atrae la densidad electrónica del núcleo de H. Esto permite a su vez que el núcleo de H, un protón, sea atraído simultáneamente por un par solitario de electrones de un átomo muy electronegativo de una molécula vecina.

Los enlaces de hidrógeno son posibles solo en algunos compuestos que contienen hidrógeno, porque el resto de los átomos tienen electrones en las capas internas para proteger sus núcleos de la atracción de los pares de electrones solitarios de los átomos cercanos. Solo los átomos de F, O y N cumplen los requerimientos necesarios para la formación del enlace de hidrógeno. Ocasionalmente se encuentran enlaces de hidrógeno débiles entre un átomo de H de una molécula y un átomo de Cl o S en una molécula vecina. Los enlaces de hidrógeno, comparados con otras fuerzas intermoleculares, son relativamente fuertes; sus energías son del orden de 15 a 40 kJ/mol. Por el contrario, los enlaces covalentes sencillos, también llamados enlaces intramoleculares, son todavía mucho más fuertes, mayores de 150 kJ mol^{-1}. (*Véase* la Tabla 10.3 para comparaciones posteriores).

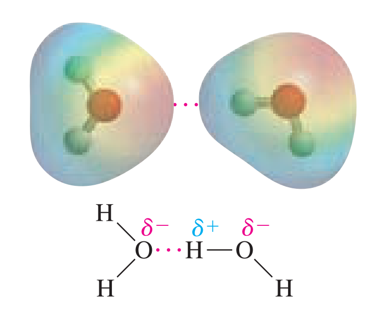


▲ FIGURA 12.6
Enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno
En el fluoruro de hidrógeno gas, muchas de las moléculas de HF están asociadas en estructuras cíclicas $(HF)_6$ del tipo que se indica aquí. Cada átomo de H está enlazado a un átomo de F por un enlace covalente sencillo (—) y a otro átomo de F a través de un enlace de hidrógeno (···).

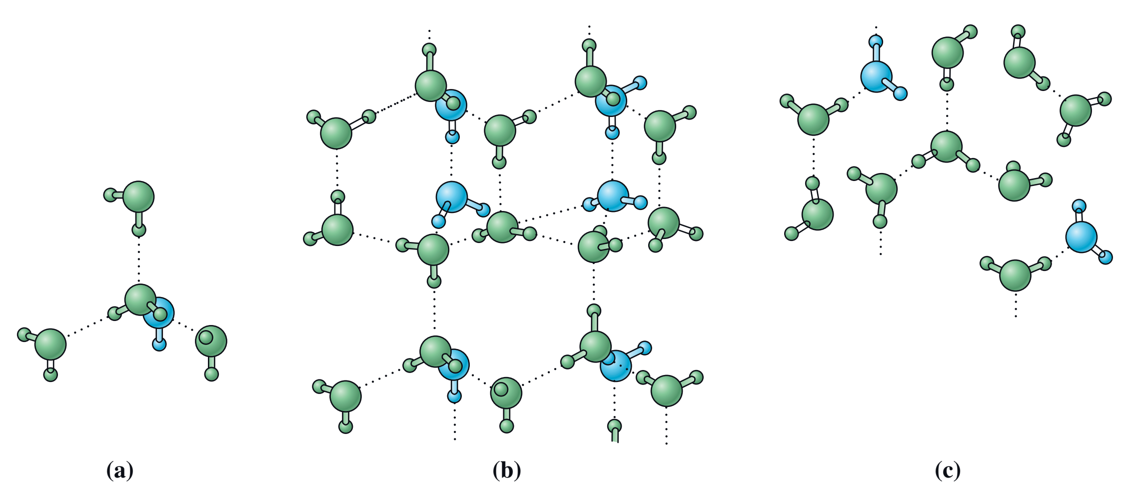
El enlace de hidrógeno en el agua

El agua ordinaria es sin duda la sustancia más común en la que tiene lugar el enlace de hidrógeno. La Figura 12.7 muestra una molécula de agua que está unida a cuatro moléculas vecinas en una ordenación tetraédrica por enlaces de hidrógeno. En el hielo, los enlaces de hidrógeno mantienen a las moléculas de agua en una estructura rígida pero bastante abierta. Cuando el hielo se funde, solo se rompe una fracción de enlaces de hidrógeno. Una indicación de esto es el calor de fusión relativamente bajo del hielo (6,01 kJ mol^{-1}). Es mucho menor del que se podía esperar si todos los enlaces de hidrógeno se rompieran durante la fusión.

La estructura abierta del hielo que se muestra en la Figura 12.7(b) proporciona al hielo una densidad baja. Cuando el hielo se funde, algunos enlaces de hidrógeno se rompen.

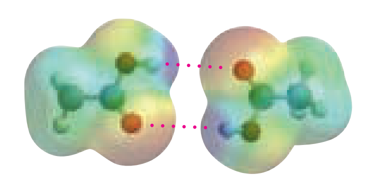


▲ **Enlace de hidrógeno entre moléculas de H_2O**



▲ FIGURA 12.7
Enlace de hidrógeno en el agua
(a) Cada molécula de agua está unida a otras cuatro mediante enlaces de hidrógeno. La ordenación es tetraédrica. Cada átomo de H está situado a lo largo de una línea que une los dos átomos de O, pero más próximo a un átomo de O (100 pm) que al otro (180 pm). **(b)** En la estructura cristalina del hielo, los átomos de H se encuentran entre pares de átomos de O, también más próximos a un átomo de O que al otro. (Las moléculas que se encuentran en el plano por detrás de la página tienen color azul). Los átomos de O se ordenan en anillos hexagonales flexionados dispuestos en capas. Este modelo característico es similar a las formas hexagonales de los copos de nieve. **(c)** En el líquido, las moléculas de agua tienen enlaces de hidrógeno solo con algunas de sus vecinas. Esto permite a las moléculas de agua empaquetarse más densamente en el líquido que en el sólido.

▲ FIGURA 12.8
Comparación de las densidades del sólido y el líquido
Resulta familiar la vista de cubos de hielo flotando en el agua líquida (izquierda). El hielo es menos denso que el agua líquida. Sin embargo la situación más frecuente es la de la parafina de la cera (derecha). La parafina sólida es más densa que el líquido y se hunde hasta el fondo del vaso.



▲ FIGURA 12.9
Un dímero de ácido acético
Mapas de potencial electrostático mostrando el enlace de hidrógeno.

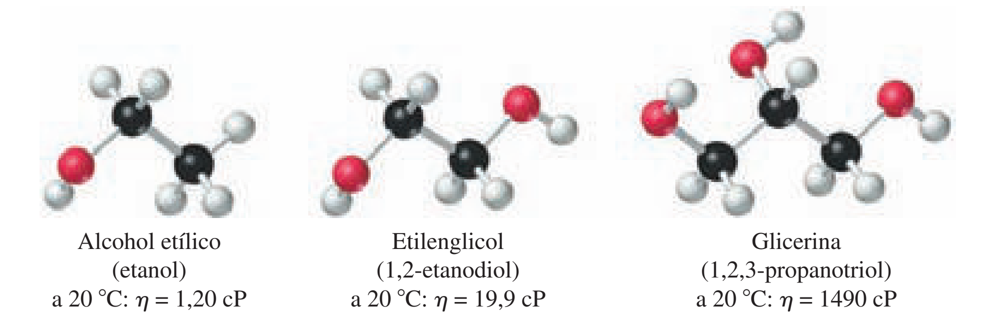
Esto permite a las moléculas de agua estar ordenadas de forma más compacta, lo que justifica el aumento de densidad cuando el hielo se funde. Es decir, el número de moléculas de H_2O por unidad de volumen es mayor en el líquido que en el sólido.

Cuando el agua líquida se calienta por encima del punto de fusión, los enlaces de hidrógeno continúan rompiéndose. Las moléculas se empaquetan más y la densidad del agua líquida continúa aumentando. El agua líquida alcanza su máxima densidad a 3,98 °C. Por encima de esta temperatura el agua posee un comportamiento «normal»: su densidad disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento inusual del punto de congelación del agua explica por qué un lago de agua dulce se congela de arriba a abajo. Cuando la temperatura del agua desciende por debajo de 4 °C, el agua más densa se hunde al fondo del lago y el agua más fría de la superficie se congela. Entonces el hielo de la superficie del lago tiende a aislar al agua que se encuentra por debajo del hielo, de perdidas de calor. Esto permite sobrevivir a los peces en el invierno en un lago que se ha congelado por arriba. Sin el enlace de hidrógeno, todos los lagos se congelarían de abajo hacia arriba, y los peces, los pequeños animales que viven en el fondo y las plantas acuáticas no sobrevivirían en el invierno. La relación entre la densidad del agua líquida y el hielo se compara con la relación de densidades líquido-sólido más común, en la Figura 12.8.

Otras propiedades afectadas por el enlace de hidrógeno

El agua es un ejemplo de sustancia cuyas propiedades se ven afectadas por el enlace de hidrógeno, pero hay muchas más. En el ácido acético, CH_3COOH, las moléculas tienden a unirse por pares formando *dímeros* (moléculas dobles) tanto en estado líquido como en vapor (*véase* la Figura 12.9). Cuando el ácido acético se evapora, no todos los enlaces de hidrógeno se rompen y como resultado, el calor de vaporización es anormalmente bajo.

El enlace de hidrógeno también puede ayudarnos a comprender algunos aspectos de la viscosidad. En los alcoholes, el átomo de H en un grupo —OH de una molécula, puede formar un enlace de hidrógeno con el átomo de O de una molécula de alcohol vecina. Una molécula de alcohol con dos grupos —OH (un *diol*), tiene más posibilidades de formación de enlaces de hidrógeno que un alcohol comparable con un único grupo —OH. Al tener fuerzas intermoleculars más fuertes, se puede esperar que el diol fluya más lentamente, es decir, tenga mayor viscosidad, que el alcohol sencillo. Cuando están presentes más grupos —OH (*polioles*), se espera un mayor aumento de viscosidad. Estas comparaciones se ilustran con los tres alcoholes comunes que se muestran a continuación. (La unidad cP es el centipoise. La unidad SI de viscosidad es 1 Pa s = 1 N s m^{-2} = 10 P*. (La letra griega eta, η, se utiliza normalmente como símbolo de la viscosidad.)



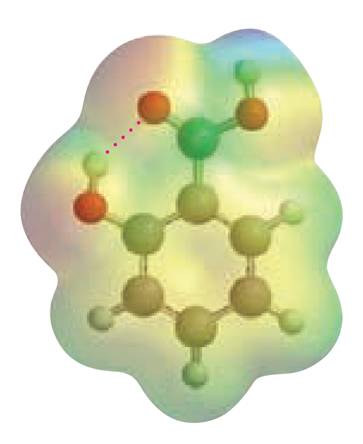
Alcohol etílico (etanol) a 20 °C: η = 1,20 cP	Etilenglicol (1,2-etanodiol) a 20 °C: η = 19,9 cP	Glicerina (1,2,3-propanotriol) a 20 °C: η = 1490 cP

Enlace de hidrógeno intermolecular e intramolecular

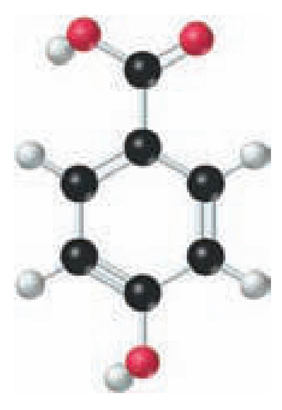
Todos los ejemplos de enlace de hidrógeno presentados hasta este momento han implicado un fuerza intermolecular *entre dos moléculas*, y se denomina *enlace de hidrógeno intermolecular*. Existe otra posibilidad en moléculas con un átomo de H unido covalentemente a un átomo muy electronegativo (por ejemplo, O o N) y con otro átomo muy electronegativo cercano en la misma molécula. Este tipo de enlace de hidrógeno *dentro de una molécula* se denomina *enlace de hidrógeno intramolecular*. Como se puede ver en el modelo molecular del ácido salicílico reproducido a continuación, un enlace de hidró-

* N*. de T. El poise (P) es la unidad de viscosidad en el sistema cgs de unidades.

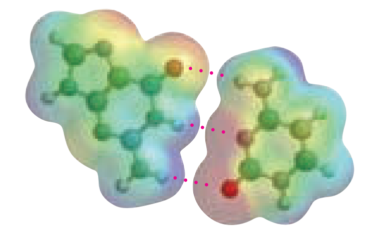
geno intramolecular (representado por una línea punteada) une el grupo —OH al oxígeno con doble enlace del grupo —COOH en la misma molécula. Para resaltar la importancia de la geometría molecular sobre las condiciones necesarias para el enlace de hidrógeno intramolecular, solo necesitamos considerar un isómero del ácido salicílico denominado ácido *para*-hidroxibenzoico. En esta molécula el átomo de H del grupo —COOH está demasiado cerca del átomo de O con doble enlace del mismo grupo para formar un enlace de hidrógeno, y el átomo de H del grupo —OH en el lado opuesto de la molécula está demasiado lejos. El enlace de hidrógeno intramolecular no ocurre en esta situación.



▲ Mapa del potencial electrostático del ácido salicílico mostrando enlace de hidrógeno intramolecular. El carácter de doble enlace de algunos enlaces no se muestra en el modelo de bolas y barras.



▲ No hay enlace de hidrógeno intramolecular en el ácido *para*-hidroxibenzóico.

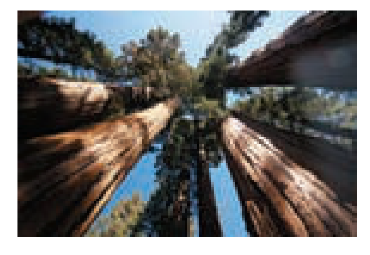


▲ Enlace de hidrógeno entre guanina (izquierda) y citosina (derecha) en el ADN.

El enlace de hidrógeno en la materia viva

Algunas reacciones químicas en la materia viva implican estructuras complejas como proteínas y ADN, y en estas reacciones algunos enlaces deben romperse y volverse a formar con facilidad. El enlace de hidrógeno es el único tipo de enlace con energía adecuada que permita hacer esto, como se verá en el Capítulo 27. También se verá que los enlaces de hidrógeno, tanto intra- como intermoleculares están implicados en estas estructuras complejas.

El enlace de hidrógeno puede dar una respuesta al enigma de cómo algunos árboles son capaces de crecer hasta alturas tan grandes. En el Capítulo 6, se vio que la presión atmosférica es capaz de empujar una columna de agua hasta una altura máxima de aproximadamente 10 metros. Debe haber otros factores implicados en transportar el agua hasta la copa de los árboles secuoya, a 100 m de altura. El enlace de hidrógeno parece ser un factor en el transporte de agua en los árboles. En el xilema, un tejido de la planta, finas columnas de agua suben desde las raíces hasta las hojas en las copas de los árboles. En estas columnas, las moléculas de agua están asociadas por enlaces de hidrógeno entre sí, donde cada molécula de agua actúa como una unión en una cadena de cohesión. Cuando una molécula de agua se evapora en una hoja, otra molécula de la cadena se desplaza y toma su lugar y todas las demás moléculas son empujadas en la cadena. En último término, una nueva molécula de agua se une a la cadena en la raíz. En el siguiente capítulo veremos que hay otro factor responsable del transporte del agua en los árboles: la presión osmótica y su capacidad para forzar al agua a atravesar una membrana.



▲ **Árboles sequoya**
El misterio de cómo pueden estos árboles llevar el agua a las hojas que se encuentran a cientos de metros puede explicarse por el enlace de hidrógeno.

12.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen en el $CH_3CH_2NH_2$(l) y cuál es el tipo más fuerte?

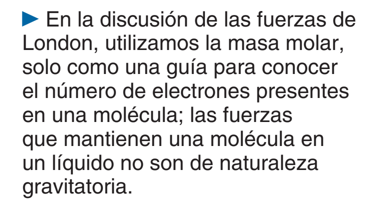
TABLA 12.1 Fuerzas intermoleculares y propiedades de algunas sustancias

	Masa molecular, u	Momento dipolar, D	Fuerzas de Van der Waals: Dispersión %	Fuerzas de Van der Waals: Dipolar %	$\Delta_{vap}H$, kJ mol^{-1}	Punto de ebullición, K
F_2	38,00	0	100	0	6,86	85,01
HCl	36,46	1,08	81,4	18,6	16,15	188,11
HBr	80,92	0,82	94,5	5,5	17,61	206,43
HI	127,91	0,44	99,5	0,5	19,77	237,80

Resumen de las fuerzas de Van der Waals

Respecto a la importancia de las fuerzas de Van der Waals, considere lo siguiente:

- *Las fuerzas de dispersión (de London) existen en todos los tipos de moléculas.* Implican desplazamientos de todos los electrones en las moléculas y aumentan al aumentar la masa molecular. También dependen de la forma de la molécula.
- *Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes* implican desplazamientos de los pares de electrones de los enlaces en lugar de desplazamientos globales en las moléculas. Solo se encuentran en sustancias con momentos dipolares resultantes, en moléculas polares. Su efecto se *añade* al de las fuerzas de dispersión, también presentes.
- *Cuando se comparan sustancias de masas moleculares semejantes,* las fuerzas entre dipolos pueden producir diferencias importantes en propiedades como el punto de fusión, punto de ebullición y entalpía de vaporización.
- *Cuando se comparan sustancias de masas moleculares muy diferentes*, las fuerzas de dispersión normalmente son más importantes que las fuerzas dipolares.


► En la discusión de las fuerzas de London, utilizamos la masa molar, solo como una guía para conocer el número de electrones presentes en una molécula; las fuerzas que mantienen una molécula en un líquido no son de naturaleza gravitatoria.

Vamos a ver cómo se relacionan estas afirmaciones con los datos de la Tabla 12.1, que incluye una división aproximada de las fuerzas de Van der Waals en fuerzas de dispersión y en fuerzas debidas a los dipolos. Las masas moleculares de HCl y F_2 son comparables pero debido a que el HCl es polar, tiene un valor de $\Delta_{vap}H$ mucho mayor y un punto de ebullición más alto que el F_2. Dentro de la serie HCl, HBr y HI, la masa molecular aumenta rápidamente y $\Delta_{vap}H$ y los puntos de ebullición aumentan en el orden HCl < HBr < HI. El carácter más polar del HCl y HBr en relación al HI no es suficiente para invertir las tendencias producidas por el aumento de masas moleculares; las fuerzas de dispersión son las fuerzas intermoleculares predominantes.

12.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Hay otros tipos de fuerzas intermoleculares?

Hay otros tipos de fuerzas intermoleculares además de las fuerzas de dispersión de London, dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno. La Tabla 12.2 resume algunas de las fuerzas intermoleculares más comunes junto con sus energías características.

En la Tabla 12.2 se observa que una de las fuerzas más fuertes entre moléculas es la debida a la atracción electrostática de cargas opuestas (ion-ion). Este tipo de fuerza intermolecular que da lugar a los puntos de fusión altos de los sólidos iónicos junto a su naturaleza quebradiza. En las biomoléculas, las interacciones entre grupos con carga diferente, también conocidos como puentes salinos, aumentan su estabilidad.

Como se vio en el Capítulo 11, las moléculas tienen momento dipolar debido a la diferencia de electronegatividad entre sus átomos. El momento dipolar de la molécula interaccionará con un ion cargado para formar una interacción ion-dipolo. Las interacciones ion-dipolo son importantes para comprender la disolución de las sales.

En ausencia de cargas y momentos dipolares, son dominantes otros efectos de orden mayor (por ejemplo momentos de cuadrupolo). Un ejemplo de interacciones cuadrupolo-cuadrupolo sería entre dos moléculas de CO_2.

RECUERDE

que el término *fuerzas intermoleculares* se utiliza para clasificar una serie de interacciones no covalentes.

TABLA 12.2 Resumen de interacciones no covalentes

Fuerza	Energía[a], kJ/mol	Ejemplo	Modelo
Intermolecular			
Dispersión de London	0,05-40	$CH_4 \cdots CH_4$	
Dipolo-dipolo inducido	2-10	$CH_3(CO)CH_3 \ldots CH_5H_{12}$	
Ion-dipolo inducido	3-15	$Li^+ \ldots C_5H_{12}$	
Dipolo-dipolo	5-25	$H_2O \ldots CO$	
Enlace de hidrógeno	10-40	$CH_3OH \ldots H_2O$	
Ion–dipolo	40-600	$K^+ \ldots H_2O$	
Ion–ion	400-4000	$Lys^+ \ldots Glu^-$	
Interatómica			
Dispersión de London	0,05-40	$Ar \ldots Ar$	
Ion–ion	400-4000	$Na^+ \ldots Cl^-$	
Metálica	100-1000	$Ag \ldots Ag$	

[a]Valores en fase gas.

▲ FIGURA 12.10
Ilustración de un efecto de la tensión superficial
A pesar de ser más densa que el agua, la aguja flota en su superficie. La tensión superficial es una propiedad que justifica este comportamiento inesperado.

12.2 Algunas propiedades de los líquidos

Tensión superficial

Ver una aguja flotando en el agua, como se muestra en la Figura 12.10, es sorprendente. El acero es mucho más denso que el agua y no debería flotar. Algo debe hacer superar la fuerza de gravedad sobre la aguja permitiendo que permanezca suspendida en la superficie del agua. ¿Cuál es esta cualidad especial asociada con la superficie de un líquido?

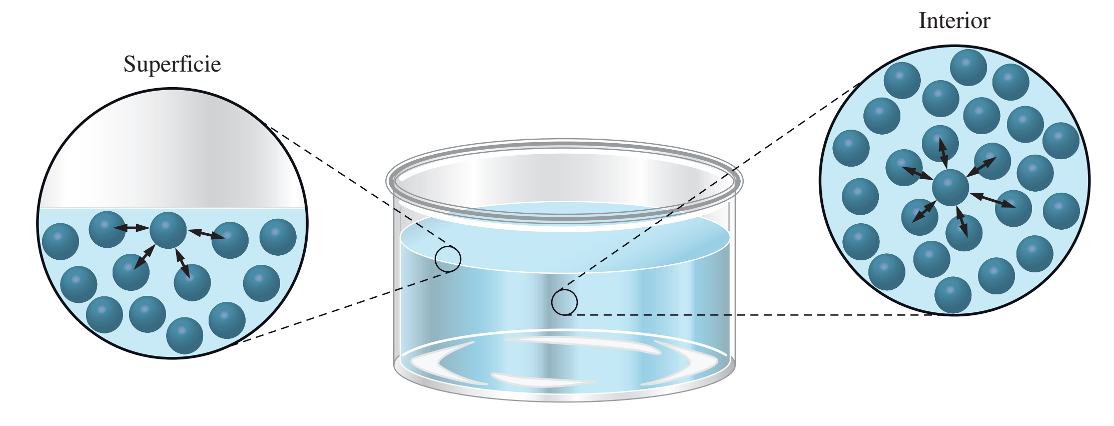
La Figura 12.11 sugiere una diferencia importante en las fuerzas entre moléculas en el interior de un líquido y en la superficie: las moléculas del interior tienen más moléculas vecinas hacia las que son atraídas por fuerzas intermoleculares que las moléculas de la superficie. Este aumento de atracción por sus moléculas vecinas sitúan a las moléculas del interior del líquido en un estado de energía más bajo que una molécula de la superficie. Como consecuencia, en la medida de lo posible, las moléculas tratan de colocarse en el interior del líquido permaneciendo en la superficie el menor número posible. Por tanto los líquidos tienen una tendencia a mantener un área superficial mínima. Para aumentar el área de la superficie de un líquido se necesita que las moléculas se desplacen desde el interior a la superficie del líquido, y esto requiere realizar un trabajo. La aguja de acero de la Figura 12.10 permanece suspendida en la superficie del agua porque se necesita energía para aumentar la superficie del agua sobre la aguja.

La **tensión superficial** es la energía o trabajo necesario para aumentar el área de la superficie de un líquido. La tensión superficial se representa frecuentemente por la letra griega gamma (γ) y tiene las unidades de energía por unidad de área, normalmente en julios por metro cuadrado ($J\ m^{-2}$). Cuando la temperatura aumenta, y por tanto la intensidad del movimiento molecular, las fuerzas intermoleculares son menos efectivas. Se requiere menos trabajo para aumentar la superficie del líquido, lo que significa que la tensión superficial *disminuye* cuando la temperatura *aumenta*.

► Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20 °C, es $7{,}28 \times 10^{-2}\ J\ m^{-2}$, y la del mercurio es más de seis veces mayor, $47{,}2 \times 10^{-2}\ J\ m^{-2}$.

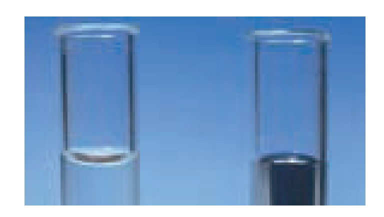
Cuando una gota de líquido se extiende en una película sobre una superficie, se dice que el líquido *moja* la superficie. El que una gota de líquido moje una superficie o bien conserve su forma esférica y se mantenga sobre la superficie, depende de las intensidades de dos tipos de fuerzas intermoleculares. Las **fuerzas de cohesión** son las fuerzas ejercidas entre moléculas de la gota y las **fuerzas de adhesión**, entre moléculas de líquido y la superficie. Si las fuerzas de cohesión son fuertes en comparación con las fuerzas de adhesión, la gota mantiene su forma. Si las fuerzas de adhesión son suficientemente fuertes, la energía necesaria para extender la gota formándose una película se obtiene del trabajo realizado por la gota al colapsarse.

El agua humedece muchas superficies, como el vidrio y algunos tejidos. Esta característica es esencial para su utilización como agente de limpieza. Si el vidrio se cubre con



▲ FIGURA 12.11
Fuerzas intermoleculares en un líquido
Las moléculas en la superficie solo son atraídas por otras moléculas de la superficie y por moléculas debajo de ésta. Las moléculas en el interior, experimentan fuerzas desde las moléculas vecinas en todas las direcciones.

▲ FIGURA 12.12
Mojado de una superficie
El agua se extiende en una película delgada sobre la superficie limpia de vidrio (izquierda). Si el vidrio se cubre con aceite o grasa, las fuerzas adhesivas entre el agua y el aceite no son suficientemente fuertes para extender el agua. Las gotas de agua se mantienen en la superficie (derecha).



▲ FIGURA 12.13
Formación de meniscos
El agua moja el vidrio (izquierda). El menisco es cóncavo, la parte inferior del menisco está por debajo del nivel de la línea de contacto vidrio-agua. El mercurio no moja el vidrio. El menisco es convexo, la parte superior del menisco está por encima de la línea de contacto vidrio-mercurio.

una película de aceite o grasa, el agua ya no humedece la superficie y se queda sobre el vidrio formando gotitas como se muestra en la Figura 12.12. Cuando limpiamos material de vidrio en el laboratorio, hemos hecho un buen trabajo si el agua forma una película fina y uniforme sobre el vidrio. Cuando enceramos un coche, hemos hecho un buen trabajo si el agua forma gotas uniformemente en toda la superficie.

La adición de un detergente al agua tiene dos efectos: la disolución de detergente disuelve la grasa descubriendo la superficie limpia y el detergente disminuye la tensión superficial del agua. El descenso de la tensión superficial significa un descenso en la energía necesaria para extender las gotas formándose una película. Las sustancias que reducen la tensión superficial del agua y permiten extenderla más fácilmente se conocen como *agentes humectantes* o *tensoactivos*. Tienen aplicaciones variadas, desde lavavajillas hasta procesos industriales.

La Figura 12.13 ilustra otra observación frecuente. Si el líquido en el tubo de vidrio es agua, esta es arrastrada hacia arriba por las paredes del tubo debido a fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio. La interfase entre el agua y el aire por encima de ella, denominada *menisco*, es cóncava y con mercurio líquido el menisco es *convexo*. Las fuerzas de cohesión en el mercurio que son los enlaces metálicos entre los átomos de Hg, son fuertes; el mercurio no moja el vidrio. El efecto de la formación del menisco se magnifica apreciablemente en los tubos de diámetro pequeño, llamados *tubos capilares*. En la Figura 12.14 se muestra la *acción capilar* o *capilaridad* por el que el nivel del agua dentro de los capilares es notablemente más alto que fuera. Cuando una esponja se empapa, el agua sube por los capilares de un material fibroso como es la celulosa. La penetración del agua en los suelos también depende en parte de la capilaridad. Por otro lado, el mercurio con sus fuerzas de cohesión fuertes y fuerzas de adhesión más débiles no muestra el ascenso capilar. Aún más, el mercurio en el interior de un capilar de vidrio tendrá un nivel más bajo que el mercurio fuera del capilar.

▲ FIGURA 12.14
Acción capilar
Una fina película de agua sube por las paredes del interior de los capilares debido a las grandes fuerzas adhesivas entre el agua y el vidrio (el agua moja el vidrio). La presión por debajo del menisco disminuye ligeramente. Entonces la presión atmosférica empuja hacia arriba una columna de agua en el tubo hasta eliminar la diferencia de presión. Cuanto *más pequeño* sea el diámetro del capilar, *mayor* altura alcanza el líquido. Debido a que la magnitud de este efecto es también directamente proporcional a la tensión superficial, el ascenso capilar proporciona un método experimental sencillo para determinar la tensión superficial, descrito en el Ejercicio 119.

Viscosidad

Otra propiedad relacionada al menos parcialmente con las fuerzas intermoleculares es la **viscosidad**, la resistencia del líquido a fluir. Cuanto más fuertes son las fuerzas intermoleculares de atracción, mayor es la viscosidad. Cuando un líquido fluye, una parte del líquido se mueve respecto a las regiones vecinas. Las fuerzas de cohesión dentro del líquido crean una «fricción interna» que reduce la velocidad del flujo. Este efecto es pequeño en los líquidos de viscosidad baja como el alcohol etílico y el agua, que fluyen con facilidad. Los líquidos como la miel y los aceites pesados de motor, fluyen mucho más lentamente; se dice que son *viscosos*. Un método para medir la viscosidad es medir el tiempo que tarda en caer una bola de acero hasta una cierta profundidad del líquido (*véase* la Figura 12.15). Cuanto mayor sea la viscosidad del líquido, más tiempo tarda la bola en caer. Como las fuerzas intermoleculares de atracción pueden compensarse mediante mayores energías cinéticas moleculares, la viscosidad generalmente *disminuye* cuando la temperatura aumenta en los líquidos.

◀ Para los líquidos, la viscosidad disminuye cuando aumenta la temperatura. Para los gases, la viscosidad aumenta cuando aumenta la temperatura.

▲ FIGURA 12.15
Medida de la viscosidad
Se puede medir la viscosidad de un líquido, determinando la velocidad de caída de una bola en el interior de dicho líquido.

12.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La viscosidad de los aceites de motor se designa por su número SAE, como 40 W. Cuando se comparan los aceites en un viscosímetro de bola (*véase* la Figura 12.15) la bola cae más rápidamente en un aceite de 10 W que en uno de 40 W. ¿Cuál de estos dos aceites proporciona mejor servicio en la región ártica de Canadá? ¿Cuál es el más adecuado durante el verano en el suroeste de América? ¿Qué aceite tiene mayores fuerzas intermoleculares de atracción?

Entalpía de vaporización

Como vimos en el estudio de la teoría cinético-molecular (*véase* la Sección 6.7), las velocidades y energías cinéticas de las moléculas a una cierta temperatura varían en un amplio intervalo (*véase* la Figura 6.16). Después, en el Capítulo 7, vimos que las moléculas que tienen energías cinéticas suficientemente altas, por encima del valor medio, son capaces de superar las fuerzas intermoleculares de atracción y escapar de la superficie del líquido al estado gaseoso. El paso de las moléculas desde la superficie de un líquido al estado gaseoso o vapor, se denomina **vaporización** o **evaporación**. La vaporización se produce más fácilmente cuando

- *aumenta la temperatura* (hay más moléculas con suficiente energía cinética para superar las fuerzas intermoleculares de atracción en el líquido).
- *aumenta el área superficial* del líquido (hay un mayor proporción de moléculas del líquido en la superficie).
- *disminuyen las fuerzas intermoleculares* (la energía cinética necesaria para superar las fuerzas intermoleculares de atracción es menor, y hay más moléculas con energía suficiente para escapar).

Como las moléculas que se pierden en la evaporación son mucho más energéticas que la media, la energía cinética media de las moléculas que quedan, disminuye. La temperatura del líquido que se evapora disminuye. Esto explica la sensación de enfriamiento que se siente cuando un líquido volátil como el alcohol etílico se evapora sobre la piel.

Para vaporizar un líquido a temperatura constante hay que sustituir el exceso de energía cinética consumida por las moléculas que se evaporan suministrando calor al líquido. La *entalpía de vaporización* es la cantidad de calor que debe ser absorbida para que una cierta cantidad de líquido se vaporice a temperatura constante. Dicho de otra manera,

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{líquido}}$$

Como la vaporización es un proceso *endotérmico*, $\Delta H_{\text{vaporización}}$ (o $\Delta_{\text{vap}}H$, como se indica habitualmente) es siempre positivo. Las *entalpías de vaporización* generalmente se expresan para *un mol* de líquido vaporizado, como puede verse en la Tabla 12.3. Las diferencias en los valores de las entalpías de vaporización en esta tabla se deben a las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, las fuerzas intermoleculares del dietiléter son de dispersión mientras que las del alcohol metílico son una combinación de dipolo y enlace de hidrógeno produciendo una diferencia en las entalpías de vaporización. De la misma manera, las mayores fuerzas de dispersión en el alcohol etílico que en el metílico produce una mayor interacción entre las moléculas de alcohol etílico y por tanto un aumento

TABLA 12.3 Algunas entalpías de vaporización a 298 K[a]

Líquido	$\Delta_{\text{vap}}H$, kJ mol^{-1}
Dietil éter, $(C_2H_5)_2O$	29,1
Alcohol metílico, CH_3OH	38,0
Alcohol etílico, CH_3CH_2OH	42,6
Agua, H_2O	44,0

[a] Los valores $\Delta_{\text{vap}}H$ varían un poco con la temperatura (*véase* el Ejercicio 93).

en su entalpía de vaporización. La razón por la que el agua tiene mayor entalpía de vaporización que los alcoholes es que el agua forma cuatro enlaces de hidrógeno, mientras que los alcoholes solo pueden formar tres.

La conversión de un gas o vapor a líquido se denomina **condensación.** Desde un punto de vista termodinámico, la condensación es la inversa de la vaporización.

$$\Delta H_{\text{condensación}} = H_{\text{líquido}} - H_{\text{vapor}} = -\Delta_{\text{vap}}H$$

Como $\Delta H_{\text{condensación}}$ ($\Delta_{\text{cond}}H$) es igual en magnitud pero de signo opuesto a $\Delta_{\text{vap}}H$, es siempre negativo. La condensación es siempre un proceso *exotérmico*. Esto explica por qué las quemaduras producidas por una cierta masa de vapor de agua son mucho más graves que las quemaduras producidas por la misma masa de agua caliente. El agua caliente quema porque cede calor al enfriarse. El vapor de agua cede una gran cantidad de calor cuando se condensa a agua líquida y a continuación sigue cediendo más calor al enfriarse el agua caliente.

RECUERDE

que las entalpías absolutas como H_{vapor} y $H_{\text{líquido}}$ no pueden medirse (*véase* la página 268). Sin embargo, como la entalpía es una función de estado, la diferencia entre las entalpías absolutas tiene un valor único y *puede* medirse.

EJEMPLO 12.2 Estimación del calor desprendido en la condensación del vapor de agua

Una muestra de 0,750 L de vapor de agua obtenida en el punto de ebullición normal del agua se condensó en una superficie ligeramente más fría. Estime la cantidad de calor desprendida. ¿Por qué el resultado solo es una estimación?

Planteamiento

Primero vamos a describir la muestra de vapor con un poco más de precisión. Cuando el vapor de agua, $H_2O(g)$, se encuentra en equilibrio con agua líquida en su punto de ebullición normal, el vapor se encuentra a la presión de 1,000 atm.

Resolución

Tenemos un volumen de gas, 0,750 L, a una temperatura fija 100,00 °C y 1,000 atm de presión. Utilizamos la ecuación del gas ideal para calcular el número de moles de $H_2O(g)$. Es decir,

$$n_{H_2O} = \frac{PV}{RT} = \frac{1{,}000 \text{ atm} \times 0{,}750 \text{ L}}{0{,}08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273{,}15 + 100{,}00) \text{ K}}$$
$$= 0{,}0245 \text{ mol}$$

Para un mol, estime la entalpía de condensación del $H_2O(g)$ que es el valor *negativo* de $\Delta_{\text{vap}}H$ del H_2O dado en la Tabla 12.3; es decir, $-44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para una muestra de 0,0245 mol de muestra,

$$\Delta H_{\text{cond}} = 0{,}0245 \text{ mol} \times (-44{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}) = -1{,}08 \text{kJ}$$

Conclusión

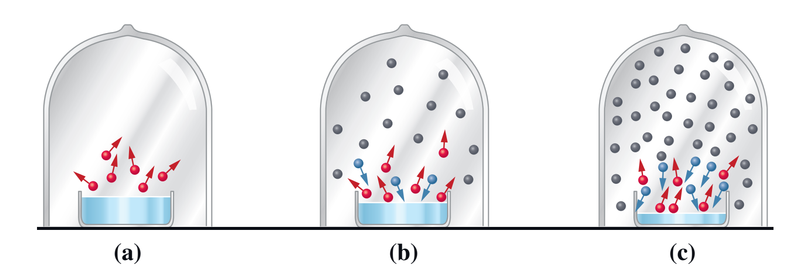
Este resultado es únicamente una estimación por dos motivos: (1) tanto $\Delta_{\text{cond}}H$ como $\Delta_{\text{vap}}H$ dependen de la temperatura. Se utilizó el valor para 298 K y debería haber sido para 373 K, valor desconocido. (2) El agua líquida condensada estaba a una temperatura más baja que 373 K («superficie ligeramente más fría»). Se liberó una pequeña cantidad adicional de calor al condensar el vapor a esa temperatura más baja.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuánto calor se necesita para vaporizar una muestra de 2,35 g de dietiléter a 298 K?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule una respuesta más exacta para el Ejemplo 12.2 utilizando $\Delta_{\text{vap}}H = 40{,}7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para agua a 100 °C, tomando 85,0 °C como la temperatura de la superficie en la que se condensa el vapor y $4{,}21 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ como el calor específico medio del $H_2O(l)$ en el intervalo de temperatura de 85 a 100 °C.

Presión de vapor

El agua que se deja en un vaso de precipitados abierto se evapora por completo. La situación es diferente si el vaso de precipitados se coloca en un recipiente cerrado. Como se muestra en la Figura 12.16, en un recipiente donde se encuentren presentes líquido y vapor, la vaporización y condensación se producen simultáneamente. Si hay suficiente líquido presente, finalmente se alcanza una situación en la que la cantidad de vapor



▶ FIGURA 12.16
Establecimiento del equilibrio líquido-vapor
(a) Se deja evaporar un líquido en un recipiente cerrado. Inicialmente solo se produce la evaporación. **(b)** Empieza la condensación. La velocidad con la que se evaporan las moléculas es mayor que la velocidad a la que condensan, y el número de moléculas en el estado de vapor continúa aumentando. **(c)** La velocidad de condensación es igual a la velocidad de vaporización. El número de moléculas en el vapor permanece constante en el tiempo, y lo mismo sucede con la presión ejercida por este vapor.

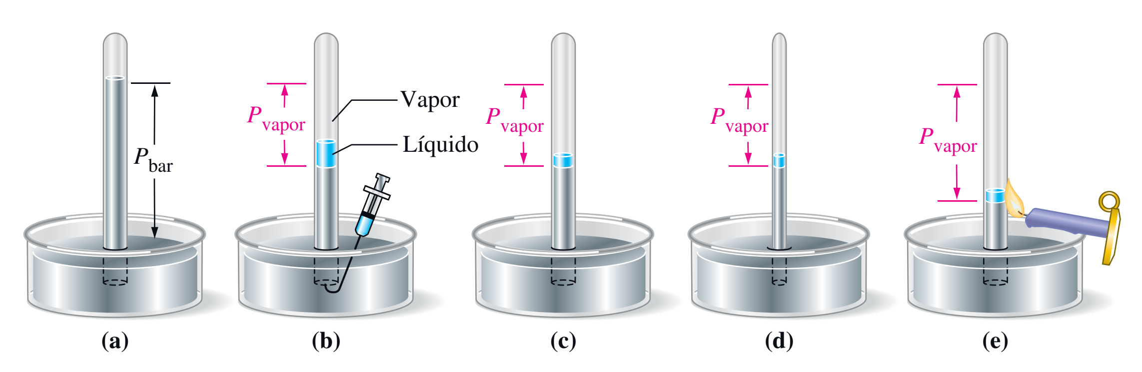
permanece constante. Esta situación es la del *equilibrio dinámico*. El equilibrio dinámico siempre implica que dos procesos opuestos están ocurriendo de forma simultánea y con las mismas velocidades. En consecuencia, no hay un cambio neto con el tiempo una vez que se ha alcanzado el equilibrio. A continuación se muestra una representación simbólica del equilibrio líquido-vapor

$$\text{líquido} \underset{\text{condensación}}{\overset{\text{vaporización}}{\rightleftharpoons}} \text{vapor}$$

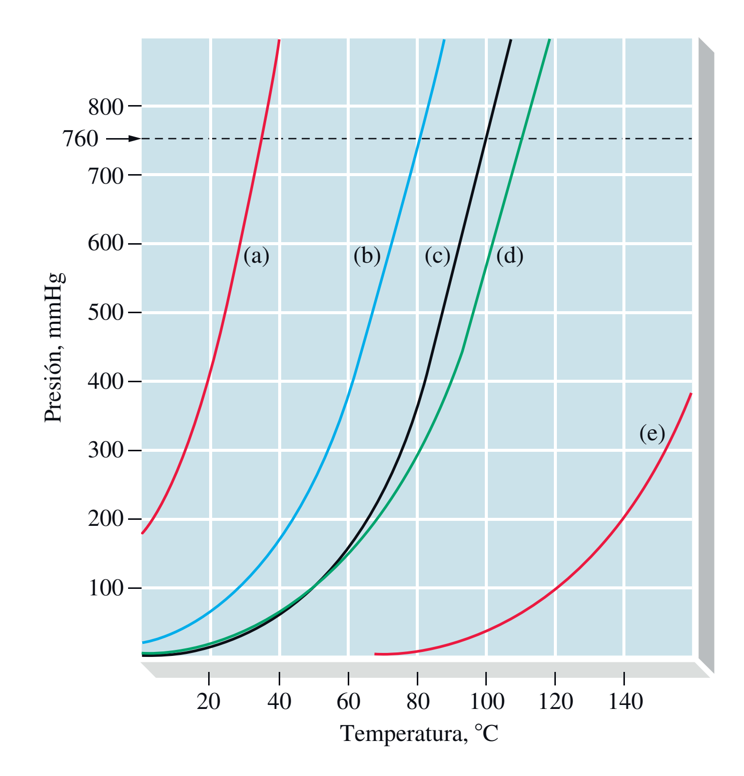
▶ La gasolina es una mezcla de hidrocarburos volátiles y un importante precursor del *smog*. Se evapora en las refinerías de petróleo, en las operaciones de llenado de las gasolineras, de los depósitos de gasolina de automóviles o de los motores de las segadoras de césped.

La presión ejercida por un vapor en equilibrio dinámico con su líquido se denomina **presión de vapor.** Los líquidos con presiones de vapor altas a temperatura ambiente, se dice que son *volátiles*, y aquellos que tienen presiones de vapor muy bajas son *no volátiles*. La volatilidad de un líquido depende fundamentalmente de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Cuanto más débiles son estas fuerzas, más volátil es el líquido y su presión de vapor es mayor. El éter dietílico y la acetona son líquidos volátiles; a 25 °C sus presiones de vapor son 534 y 231 mmHg, respectivamente. El agua, a temperaturas ordinarias es un líquido moderadamente volátil; a 25 °C su presión de vapor es 23,8 mmHg. El mercurio es un líquido prácticamente no volátil, a 25 °C su presión de vapor es 0,0018 mmHg.

En una primera y excelente aproximación, puede afirmarse que la presión de vapor de un líquido depende solamente de la naturaleza del líquido y su temperatura. La presión de vapor no depende de la cantidad de líquido o de vapor, siempre que haya alguna cantidad de cada una de las fases en el equilibrio. Estas ideas se ilustran en la Figura 12.17. Una **curva de presión de vapor** es una representación de la presión de vapor en función de la temperatura. Las curvas de presión de vapor siempre tienen la forma mostrada en la Figura 12.18: *la presión de vapor aumenta con la temperatura*. Las presiones de vapor del agua a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 12.4.



▲ FIGURA 12.17
Ilustración de la presión de vapor
(a) Un barómetro de mercurio. **(b)** La presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido inyectado en la parte superior de la columna de mercurio disminuye el nivel de mercurio. **(c)** Comparado con (b) la presión de vapor es independiente del volumen de líquido inyectado. **(d)** Comparado con (c), la presión de vapor es independiente del volumen de vapor presente. **(e)** La presión de vapor aumenta al aumentar la temperatura.



◀ FIGURA 12.18
Curvas de presión de vapor de varios líquidos
(a) Éter dietílico, $C_4H_{10}O$; **(b)** benceno, C_6H_6; **(c)** agua, H_2O; **(d)** tolueno, C_7H_8; **(e)** anilina, C_6H_7N. Los puntos de ebullición normal son las temperaturas de intersección de la línea discontinua a $P = 760$ mmHg con las curvas de presión de vapor.

TABLA 12.4 Presión de vapor del agua a varias temperaturas

Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg
0,0	4,6	29,0	30,0	93,0	588,6
10,0	9,2	30,0	31,8	94,0	610,9
20,0	17,5	40,0	55,3	95,0	633,9
21,0	18,7	50,0	92,5	96,0	657,6
22,0	19,8	60,0	149,4	97,0	682,1
23,0	21,1	70,0	233,7	98,0	707,3
24,0	22,4	80,0	355,1	99,0	733,2
25,0	23,8	90,0	525,8	100,0	760,0
26,0	25,2	91,0	546,0	110,0	1074,6
27,0	26,7	92,0	567,1	120,0	1489,1
28,0	28,3				

Medida de la presión de vapor

En la Figura 12.17 se indica un método para determinar la presión de vapor. Se inyecta una pequeña muestra del líquido problema en la parte superior de un barómetro de mercurio y se mide la presión del nivel de mercurio. Sin embargo, este método no da resultados muy precisos y no es útil para medir presiones de vapor que sean muy bajas o muy altas. Se obtienen mejores resultados con métodos en los que se mide de forma continua la presión sobre un líquido y se registra la temperatura del equilibrio líquido-vapor. En resumen, el punto de ebullición de un líquido cambia de acuerdo con la variación de la presión que existe sobre el líquido y así se traza la curva de presión de vapor del líquido. Las medidas de presión se hacen con un manómetro de rama abierta o cerrada (*véase* la página 195) Un método útil para determinar presiones de vapor muy bajas, se basa en la velocidad de efusión de un gas a través de un orificio muy pequeño. En este método se aplican las ecuaciones de la teoría cinético-molecular (*véase* la Sección 6.7). El Ejemplo 12.3 ilustra un método, denominado método de transpiración, en el que se satura un gas inerte con el vapor en estudio. Después se calcula la presión de vapor utilizando la ecuación del gas ideal.

EJEMPLO 12.3 Cálculo de la presión de vapor mediante la ecuación del gas ideal

Se hace pasar una muestra de gas helio de 113 L a 1360 °C a la presión atmosférica, a través de plata fundida a la misma temperatura. El gas se satura con vapor de plata y la plata líquida pierde una masa de 0,120 g. ¿Cuál es la presión de vapor de la plata líquida a 1360 °C?

Planteamiento

Vamos a suponer que después de saturarse con vapor de plata, el volumen del gas continúa siendo 113 L. Este supuesto será válido si la presión de vapor de la plata es bastante más baja que la presión barométrica. De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (*véase* la Sección 6.6), podemos tratar el vapor de plata como si fuera el único gas que ocupa el volumen de 113 L.

Resolución

Los datos necesarios para aplicar la ecuación del gas ideal se indican a continuación.

$P = ?$ $\qquad V = 113\ \text{L}$

$R = 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ $\qquad T = 1360 + 273{,}15 = 1633\ \text{K}$

$$n = 0{,}120\ \text{g Ag} \times \frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}} = 0{,}00111\ \text{mol Ag}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{0{,}00111\ \text{mol} \times 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 1633\ \text{K}}{113\ \text{L}}$$

$$= 1{,}32 \times 10^{-3}\ \text{atm}\ (1{,}00\ \text{Torr})$$

Conclusión

El supuesto que hicimos parece ser válido porque la presión de vapor experimental de la plata líquida a 1360 °C es 1 mm Hg o $1{,}32 \times 10^{-2}$ atm.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se establece el equilibrio entre el hexano líquido, C_6H_{14}, y su vapor a 25 °C. Se encuentra que una muestra del vapor tiene una densidad de 0,701 g/L. Calcule la presión de vapor del hexano a 25 °C, expresada en Torr.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Con ayuda de la Figura 12.18, estime la densidad del vapor en equilibrio con éter dietílico líquido a 20 °C.

Utilización de los datos de presión de vapor

Una de las aplicaciones de los datos de presión de vapor se refiere a la recogida de gases sobre líquidos, normalmente agua (*véase* la Sección 6.6). Otra aplicación ilustrada en el Ejemplo 12.4 es la predicción de si una sustancia existe únicamente en forma de gas (vapor) o como líquido y vapor en equilibrio.

EJEMPLO 12.4 Predicciones con los datos de presión de vapor

Como resultado de una reacción química, se producen 0,132 g de H_2O y se mantienen a una temperatura de 50 °C en un matraz cerrado de 525 mL de volumen. ¿Estará el agua presente solo como líquido, solo como vapor, o como líquido y vapor en equilibrio? (*véase* la Figura 12.19).

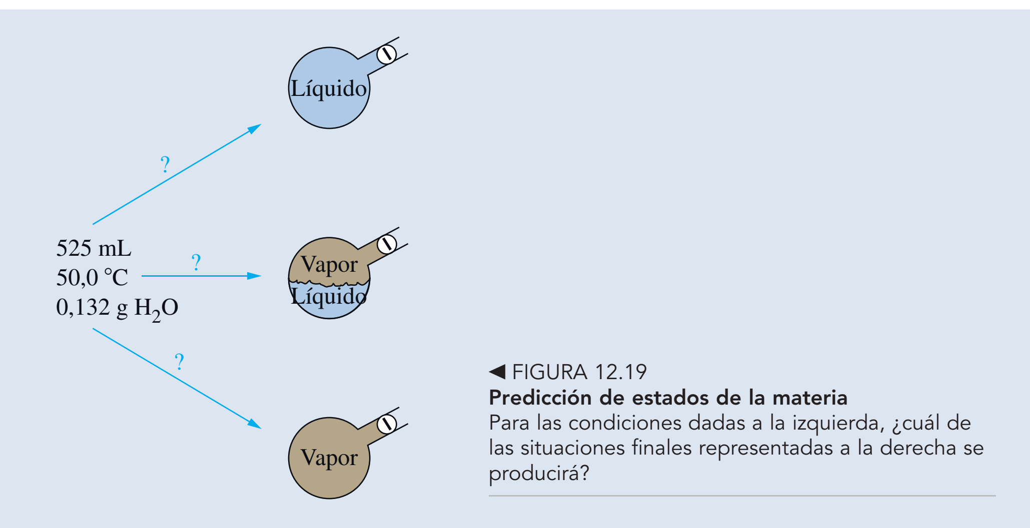
Planteamiento

Vamos a considerar cada una de las tres posibilidades, en el orden dado.

Resolución

SOLO LÍQUIDO

Una muestra de H_2O de 0,132 g con una densidad aproximada de 1 g/mL, tiene solo un volumen de 0,13 mL aproximadamente. La muestra no puede llenar completamente el matraz de 525 mL. La situación en la que exista solo líquido es *imposible*.



◀ FIGURA 12.19
Predicción de estados de la materia
Para las condiciones dadas a la izquierda, ¿cuál de las situaciones finales representadas a la derecha se producirá?

SOLO VAPOR

La parte del matraz que no está ocupada por el agua líquida debe estar llena con algo, no puede permanecer el vacío; está ocupada por vapor de agua. La cuestión es, ¿se vaporizará la muestra por completo sin quedar líquido? Vamos a utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión que ejercería la muestra completa de 0,132 g de H_2O si estuviera presente en estado gaseoso.

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{0{,}132\ \text{g H}_2\text{O} \times \dfrac{1\ \text{mol H}_2\text{O}}{18{,}02\ \text{g H}_2\text{O}} \times 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 323{,}2\ \text{K}}{0{,}525\ \text{L}}$$

$$= 0{,}370\ \text{atm} \times \frac{760\ \text{mmHg}}{1\ \text{atm}} = 281\ \text{mmHg}$$

Ahora compare esta presión calculada con la presión de vapor del agua a 50 °C (*véase* la Tabla 12.4). La presión calculada, 281 mmHg, excede por mucho la presión de vapor, 92,5 mmHg. El agua formada en la reacción como $H_2O(g)$, se condensa a $H_2O(l)$ cuando la presión del gas alcanza 92,5 mmHg, ya que es la presión a la que el líquido y vapor se encuentran en equilibrio a 50 °C. La situación de solo vapor es *imposible.*

LÍQUIDO Y VAPOR

Esta es la única posibilidad para la situación final en el matraz. El agua líquida y el agua vapor coexisten en equilibrio a 50 °C y 92,5 mmHg.

Conclusión

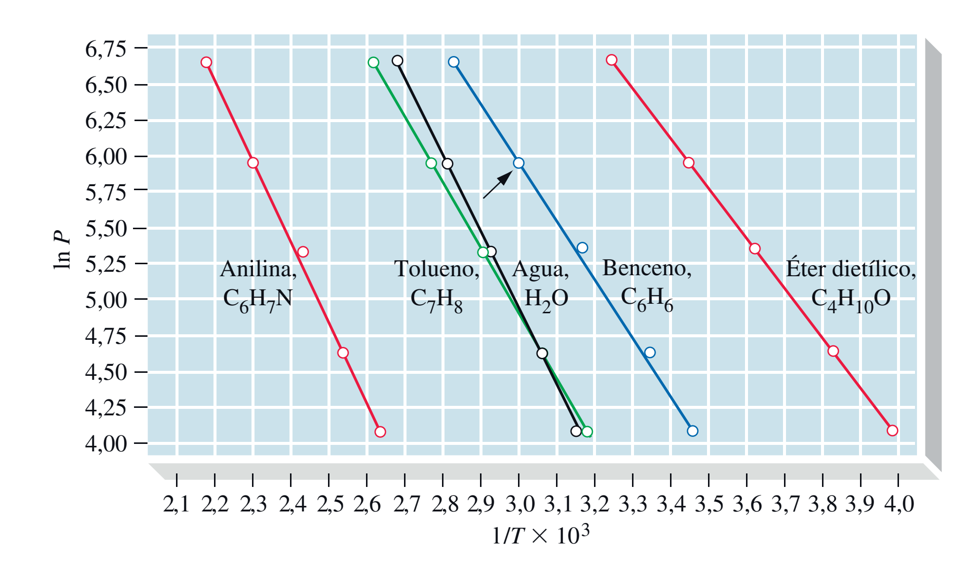
Encontramos la solución a este problema mediante la ecuación del gas ideal y la comprensión de la presión de vapor. Observe que en las dos primeras etapas, consideramos los dos extremos siendo el primero solo agua líquida y el segundo todo vapor.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Si se obtuviera agua a partir de la reacción descrita en este ejemplo y se mantuviera a 80 °C, ¿existiría solamente como vapor o como líquido en equilibrio con el vapor? Justifíquelo.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la situación descrita en este ejemplo, ¿qué masa de agua se encuentra como líquido y qué masa como vapor?

Una ecuación para expresar los datos de presión de vapor

Si busca datos de presión de vapor de un líquido en un manual o en tablas de datos, probablemente no encontrará gráficos como el de la Figura 12.18. Del mismo modo, con la excepción de unos pocos líquidos como el agua y el mercurio, probablemente no encontrará tablas de datos como la Tabla 12.4. En su lugar, lo que se encuentra son ecuaciones matemáticas que relacionan las presiones de vapor y las temperaturas. Una ecuación de este tipo puede resumir en una línea los datos que de otra manera, podían llenar una página. La Ecuación 12.1 es una forma habitual de expresar la presión de vapor. Expresa el



▶ FIGURA 12.20
Datos de presión de vapor representados como ln *P* frente a 1/*T*
Las presiones están en milímetros de mercurio y las temperaturas en Kelvin. Se han recalculado los datos de la Figura 12.18 y se han representado de nuevo como en el siguiente ejemplo: para el benceno a 60 °C, la presión de vapor es 400 mmHg; $\ln P = \ln 400 = 5{,}99$.
$T = 60 + 273 = 333$ K;
$1/T = 1/333 = 0{,}00300 = 3{,}00 \times 10^{-3}$;
$1/T \times 10^3 = 3{,}00 \times 10^{-3} \times 10^3 = 3{,}00$.
El punto correspondiente a (3,00; 5,99) está marcado por la flecha.

logaritmo natural (ln) de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura Kelvin (1/*T*). Esta relación es la de una línea recta y en la Figura 12.20 se representan las líneas rectas para los líquidos de la Figura 12.18.

▶ En el Apéndice A se muestra cómo se elimina la constante *B* para obtener la Ecuación (12.2).

$$\underbrace{\ln P}_{y} = \underbrace{-A}_{m}\underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{x} \underbrace{+ B}_{+b} \qquad (12.1)$$

Ecuación de la línea recta: $y = m \times x + b$

Para utilizar la Ecuación (12.1) se necesitan los valores de las dos constantes, *A* y *B*. La constante *A* está relacionada con la entalpía de vaporización del líquido: $A = \Delta_{vap}H/R$, donde $\Delta_{vap}H$ se expresa en unidades de J mol^{-1} y el valor de *R* es 8,3145 J mol^{-1}K^{-1}. Se suele eliminar *B* escribiendo (12.1) para dos temperaturas en la forma llamada ecuación de Clausius-Clapeyron.

RECUERDE
que el calor de vaporización en esta ecuación no puede ser $\Delta_{vap}H°$, puesto que, generalmente, la presión no es 1 bar.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (12.2)$$

Aplicamos la Ecuación (12.2) en el Ejemplo 12.5.

EJEMPLO 12.5 Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Calcule la presión de vapor del agua a 35,0 °C con los datos de las Tablas 12.3 y 12.4.

Planteamiento

Se empieza con la ecuación de Clausius-Clapeyron y se deduce que necesitamos cuatro datos para obtener el quinto dato. Como hay que calcular una presión de vapor, necesitaremos dos temperaturas, una presión y la entalpía de vaporización.

Resolución

Sea P_1 la presión de vapor desconocida a la temperatura T_1. Es decir,

$$P_1 = ? \qquad T_1 = (35{,}0 + 273{,}15)\,\text{K} = 308{,}2\,\text{K}$$

Después, elija datos conocidos de P_2 y T_2 a una temperatura próxima a 35,0 °C, por ejemplo, 40,0 °C

$$P_2 = 55{,}3\,\text{mmHg} \qquad T_2 = (40{,}0 + 273{,}15)\,\text{K} = 313{,}2\,\text{K}$$

Para $\Delta_{vap}H$ vamos a suponer que el valor dado en la Tabla 12.3 se aplica a todo el intervalo de temperatura desde 30,0 hasta 40,0 °C.

$$\Delta_{vap}H = 44{,}0\,\text{kJ mol}^{-1} \times \frac{1000\,\text{J}}{1\,\text{kJ}} = 44{,}0 \times 10^3\,\text{J mol}^{-1}$$

Ahora podemos sustituir estos valores en la ecuación (12.2) para obtener,

$$\ln\left(\frac{55{,}3\ \text{mmHg}}{P_1}\right) = -\frac{44{,}0 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{313{,}2} - \frac{1}{308{,}2}\right)\text{K}^{-1}$$

$$= -5{,}29 \times 10^3(0{,}003193 - 0{,}003245) = 0{,}28$$

A continuación, compruebe que $e^{0,28} = 1{,}32$ (*véase* el Apéndice A). Así,

$$\frac{55{,}3\ \text{mmHg}}{P_1} = e^{0,28} = 1{,}32$$

$$P_1 = 55{,}3\ \text{mmHg}/1{,}32 = 41{,}9\ \text{mmHg}$$

Conclusión

En este caso, P_1 debe ser *menor* que P_2 porque $T_1 < T_2$. Por tanto, sea cual sea la forma de escribir la ecuación (12.2) (se puede formular de varias maneras), o de elegir (T_1, P_1) y (T_2, P_2) debemos recordar que la presión de vapor siempre aumenta con la temperatura. Una comprobación de la respuesta es repetir el cálculo utilizando esta presión como dato conocido y obtener la presión dada en el problema. También podemos comprobar la respuesta comparándola con la presión del agua determinada experimentalmente a 35,0 °C, que es 42,175 mm Hg.

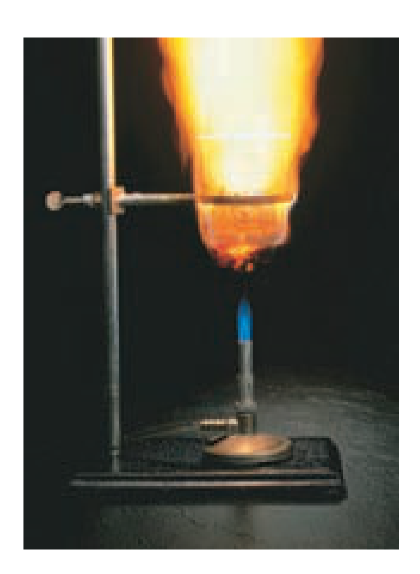
EJEMPLO PRÁCTICO A: Un manual de datos incluye la presión de vapor del alcohol metílico como 100 mmHg a 21,2 °C. ¿Cuál es su presión de vapor a 25,0 °C?

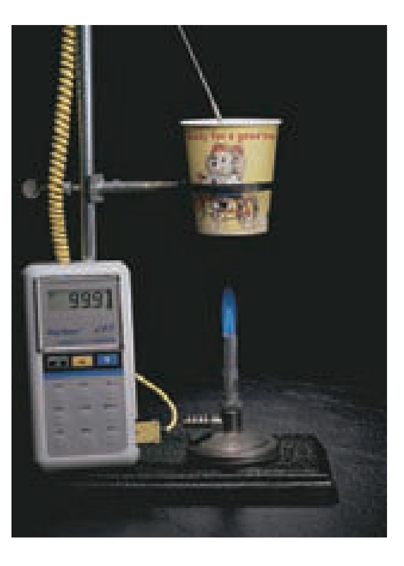
EJEMPLO PRÁCTICO B: Un manual de datos incluye el punto de ebullición normal del isooctano, un componente de la gasolina, como 99,2 °C y su entalpía de vaporización ($\Delta_{vap}H$) como 35,76 kJ mol^{-1} C_8H_{18}. Calcule la presión de vapor del isooctano a 25 °C.

Ebullición y punto de ebullición

Cuando un líquido se calienta en un recipiente *abierto a la atmósfera*, hay una determinada temperatura a la que se produce la vaporización en todo el líquido y no solamente en la superficie. Las burbujas de vapor se producen en el interior del líquido, suben a la superficie y escapan. La presión que ejercen las moléculas que se escapan iguala a la ejercida por las moléculas de la atmósfera y se dice que tiene lugar la **ebullición.** Durante la ebullición, la energía absorbida como calor se utiliza únicamente en pasar moléculas de líquido a vapor. La temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se evapora, como se ilustra de forma espectacular en la Figura 12.21. La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la presión atmosférica estándar (1 atm = 760 mmHg) es el **punto de ebullición normal**. En otras palabras, el punto de ebullición normal es el punto de ebullición de un líquido a la presión de 1 atm. Los puntos de ebullición normal de varios líquidos pueden determinarse a partir de la intersección de la línea discontinua de la Figura 12.18 con las curvas de presión de vapor de los líquidos.

◀ Cuando se coloca una cazuela con agua para hervir en una cocina, normalmente se observan pequeñas burbujas cuando el agua empieza a calentarse. Son burbujas de aire disuelto que empiezan a desprenderse. Sin embargo, cuando el agua hierve, se desprende todo el aire disuelto y las burbujas contienen únicamente vapor de agua.





◀ FIGURA 12.21
Agua hirviendo en un vaso de cartón
Se calienta un vaso de cartón vacío en un mechero Bunsen y arde rápidamente con llama. Si el vaso de cartón se llena con agua, puede calentarse durante un tiempo largo, mientras el agua hierve. Esto es posible por tres razones: (1) Por la elevada capacidad calorífica del agua, el calor del mechero se utiliza fundamentalmente en calentar el agua, no el vaso. (2) Mientras el agua hierva, se necesitan grandes cantidades de calor ($\Delta_{vap}H$) para convertir el líquido en vapor. (3) La temperatura del vaso no sube por encima de la temperatura de ebullición del agua mientras quede agua líquida. El punto de ebullición de 99,9 °C en lugar de 100,0 °C sugiere que la presión barométrica estaba ligeramente por debajo de 1 atm.

► Un caso más extremo es en la cima del monte Everest donde un escalador apenas podría calentar una taza de te a 70 °C.

▲ **Un líquido hierve a presión baja**
El agua hierve cuando su presión de vapor iguala a la presión sobre su superficie. Se forman burbujas en todo el líquido.

La Figura 12.18 también nos ayuda a ver que el punto de ebullición de un líquido varía de forma significativa con la presión barométrica. Si se desplaza la línea discontinua que se muestra a $P = 760$ mmHg a valores más altos o más bajos de la presión, los nuevos puntos de intersección con las curvas de presión de vapor corresponden a temperaturas diferentes. Las presiones barométricas por debajo de 1 atm normalmente se encuentran a altitudes altas. A una altitud de 1609 m, (la de Denver, Colorado), la presión barométrica es aproximadamente 630 mmHg. El punto de ebullición del agua a esta presión es 95 °C (203 °F). Para cocinar alimentos en estas condiciones de temperaturas de ebullición más bajas, se necesitan tiempos de cocción más largos. Un huevo cocido a los «3 minutos» (pasado por agua), necesita un tiempo mayor de 3 minutos para hacerse. Podemos contrarrestar el efecto de las altas altitudes utilizando una olla a presión. En una olla a presión el agua está sometida a una presión mayor que la atmosférica y su temperatura de ebullición aumenta, por ejemplo hasta alrededor de 120 °C a 2 atm de presión.

12.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué un huevo hervido a los tres minutos necesita más de tres minutos en Suiza y no en la Isla de Manhattan en la ciudad de Nueva York?

El punto crítico

Al describir la ebullición hicimos una afirmación importante: la ebullición ocurre «en un recipiente abierto a la atmósfera». Si un líquido se calienta en un recipiente *cerrado*, no se produce la ebullición. En este caso, la temperatura y la presión de vapor aumentan continuamente. Puede alcanzarse una presión mucho mayor que la presión atmosférica. Si encerramos la cantidad adecuada de líquido en un tubo de vidrio y lo calentamos como en la Figura 12.22, observamos los siguientes fenómenos:

- La densidad del líquido disminuye; la del vapor aumenta; y finalmente las dos densidades se hacen iguales.
- La tensión superficial del líquido se aproxima a cero. La interfase entre el líquido y el vapor se hace menos evidente y finalmente desaparece.

► Aunque se puede utilizar exclusivamente el término «gas», a veces se utiliza el término «vapor» para el estado gaseoso a temperaturas *por debajo* de T_c y el término gas a temperaturas *por encima* de T_c.

El **punto crítico** es el punto en el que se alcanzan estas condiciones, en donde el líquido y el vapor se hacen indistinguibles. La temperatura del punto crítico, es la temperatura crítica, T_c, y la presión es la presión crítica, P_c. El punto crítico es el punto más alto de la curva de presión de vapor y representa la temperatura más alta a la que el líquido puede existir. En la Tabla 12.5 se incluyen varias temperaturas y presiones críticas.

Un gas solo puede licuarse a temperaturas *por debajo* de su temperatura crítica, T_c. Si la temperatura ambiente está *por debajo* de T_c, la licuefacción puede tener lugar aplicando la presión adecuada. Si la temperatura ambiente está *por encima* de T_c, se necesita aumentar la presión *y* disminuir la temperatura hasta un valor por debajo de T_c. En la Sección 12.4 se volverá a tratar la licuefacción de los gases.

Aproximadamente 10 °C por debajo de T_c

Aproximadamente. 1 °C por debajo de T_c

Temperatura crítica T_c

► FIGURA 12.22
Aproximación al punto crítico del benceno
En un recipiente cerrado, el menisco que separa un líquido de su vapor es prácticamente invisible cuando se alcanza el punto crítico. El líquido y su vapor se hacen indistinguibles.

TABLA 12.5 Temperaturas, T_c y presiones críticas, P_c de algunos gases

Sustancia	T_c, K	P_c, atm
Gases «permanentes»[a]		
H_2	33,3	12,8
N_2	126,2	33,5
O_2	154,8	50,1
CH_4	191,1	45,8
Gases no «permanentes»[b]		
CO_2	304,2	72,9
HCl	324,6	82,1
NH_3	405,7	112,5
SO_2	431,0	77,7
H_2O	647,3	218,3

[a]Los gases «permanentes» no pueden licuarse 25 °C (298 K).
[b]Los gases «no permanentes» pueden licuarse 25 °C.

12.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Compare las temperaturas críticas de NH_3 y N_2 (*véase* la Tabla 12.5) ¿Qué gas tiene mayores fuerzas intermoleculares?

EJEMPLO 12.6 Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas

Clasifique las siguientes sustancias en el orden creciente de sus puntos de ebullición: CCl_4, Cl_2, ClNO, N_2.

Planteamiento

Recuerde que las tendencias en los puntos de ebullición están relacionadas con las fuerzas intermoleculares. Hay que empezar identificando los tipos y la intensidad de las fuerzas intermoleculares implicadas.

Resolución

Tres de las sustancias son no polares. Para ellas, las intensidades de las fuerzas de dispersión y por tanto los puntos de ebullición, deberían aumentar al aumentar la masa molecular, es decir, $N_2 < Cl_2 < CCl_4$. La molécula ClNO tiene una masa molecular de 65,5 u, comparable a la del Cl_2, 70,9 u, pero la molécula ClNO es polar, (ángulo de enlace $\approx$ 120 °). Esto sugiere fuerzas intermoleculares más fuertes y un punto de ebullición más alto para el ClNO que para el Cl_2. Sin embargo, no es de esperar que el punto de ebullición del ClNO sea más alto que el de CCl_4, debido a la gran diferencia en las masas moleculares (65,5 u comparado con 154 u). El orden esperado es $N_2 < Cl_2 < ClNO < CCl_4$ (Los puntos de ebullición experimentales son 77,3, 239,1, 266,7 y 349,9 K, respectivamente.)

Conclusión

Aunque la molécula ClNO es polar, no tiene el punto de ebullición más alto, lo que indica que las fuerzas de dipersión pueden ser más fuertes que las de dipolo-dipolo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Clasifique los siguientes compuestos en el orden esperado de puntos de ebullición crecientes: Ne, He, Cl_2, $(CH_3)_2CO$, O_2, O_3.

EJEMPLO PRÁCTICO B: A continuación se indican los valores de $\Delta_{vap}H$ y los puntos de ebullición normal para varios líquidos: H_2, 0,92 kJ mol^{-1}; CH_4, 8,16 kJ mol^{-1}; C_6H_6, 31,0 kJ mol^{-1}; CH_3NO_2, 34,0 kJ mol^{-1}. Explique las diferencias entre estos valores.

12.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Explique por qué el CCl_4 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_3Cl a pesar de la polaridad de esta última molécula.

12.3 Algunas propiedades de los sólidos

Al comienzo del texto ya se han mencionado algunas propiedades de los sólidos (por ejemplo, maleabilidad, ductilidad) y continuaremos considerando otras propiedades. Ahora comentaremos algunas propiedades que nos permiten pensar en los sólidos en relación a los otros estados de la materia, los líquidos y gases.

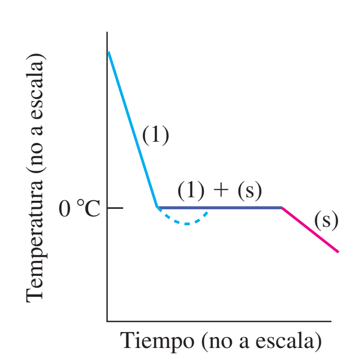
Fusión, punto de fusión y calor de fusión

Cuando un sólido cristalino se calienta, sus átomos, iones o moléculas vibran con más energía. En cierto momento se alcanza una temperatura a la que estas vibraciones alteran el orden de la estructura cristalina; los átomos, iones o moléculas pueden deslizarse unos sobre otros; el sólido pierde su forma definida y se convierte en un líquido. Este proceso se denomina **fusión**, y la temperatura a la que se produce es el **punto de fusión.** El proceso inverso, la conversión de un líquido en sólido, se llama **congelación** o solidificación, y la temperatura a la que se produce **punto de congelación**. El punto de fusión de un sólido y el punto de solidificación de su líquido son idénticos. A esta temperatura el sólido y el líquido coexisten en equilibrio.

Si se calienta uniformemente una mezcla sólido-líquido en equilibrio, la temperatura permanece constante mientras el sólido se funde. Solo cuando todo el sólido se ha fundido, la temperatura empieza a subir. De la misma forma, si extraemos calor uniformemente de una mezcla sólido-líquido en equilibrio, el líquido se solidifica a una temperatura constante. La cantidad de calor necesaria para fundir un sólido es la *entalpía de fusión*, $\Delta_{fus}H$. Algunas entalpías de fusión, expresadas en kilojulios por mol, se incluyen en la Tabla 12.6. Quizás el ejemplo más conocido de punto de fusión, y congelación, es el del agua (0 °C). Esta es la temperatura a la que están en equilibrio el agua líquida y sólida, en contacto con el aire y en condiciones de presión atmosférica estándar. La entalpía de fusión del agua es 6,01 kJ mol^{-1}, que puede expresarse como

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H = +6{,}01 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(12.3)}$$

Una forma fácil de determinar el punto de solidificación de un líquido es la siguiente. Deje que el líquido se enfríe y mida la temperatura del líquido mientras disminuye en función del tiempo. Cuando empieza la solidificación la temperatura *permanece constante* hasta que todo el líquido se ha solidificado. Entonces la temperatura disminuye de nuevo mientras el sólido se enfría. Si representamos la temperatura frente al tiempo obtenemos un gráfico conocido como *curva de enfriamiento*. La Figura 12.23 es una curva de



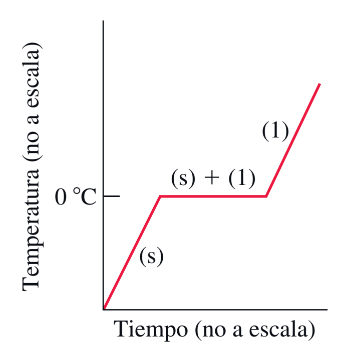
▲ FIGURA 12.23
Curva de enfriamiento para el agua
El trozo de línea discontinua representa la situación de subenfriamiento que se produce ocasionalmente. (l) = líquido; (s) = sólido.

TABLA 12.6 Entalpías de fusión de algunas sustancias

Sustancia	Punto de fusión, °C	$\Delta_{fus}H$, kJ mol^{-1}
Mercurio, Hg	−38,9	2,30
Sodio, Na	97,8	2,60
Alcohol metílico, CH_3OH	−97,7	3,21
Alcohol etílico, CH_3CH_3COOH	−114	5,01
Agua, H_2O	0,0	6,01
Ácido benzoico, C_6H_5COOH	122,4	18,08
Naftaleno, $C_{10}H_8$	80,2	18,98

enfriamiento del agua. También podemos realizar este proceso en sentido inverso, es decir, comenzando con el sólido y calentando. Ahora la temperatura permanece contante mientras tiene lugar la fusión. Esta representación temperatura-tiempo se llama *curva de calentamiento*. En general, la apariencia de la curva de calentamiento es la de la curva de enfriamiento que ha sido trazada de izquierda a derecha. En la Figura 12.24 se muestra un esquema de la curva de calentamiento para el agua.

A menudo, una curva de enfriamiento determinada experimentalmente no se parece a la representación de la línea continua de la Figura 12.23. La temperatura puede disminuir por debajo del punto de congelación antes de la aparición de sólido. Esta situación se conoce como *subenfriamiento*. Para que se empiece a formar un sólido cristalino a partir del líquido en el punto de congelación, el líquido debe contener algunas partículas pequeñas (por ejemplo, partículas de polvo en suspensión) sobre las que se puedan formar los cristales. Si un líquido contiene un número muy pequeño de partículas sobre las que pueden crecer los cristales, puede subenfriarse durante un tiempo antes de la congelación. Sin embargo, cuando un líquido subenfriado empieza a solidificarse, la temperatura sube de nuevo al punto de solidificación normal mientras tiene lugar la solidificación. Siempre se puede reconocer el subenfriamiento por un ligero descenso en la curva de enfriamiento justo antes del tramo de línea recta.



▲ FIGURA 12.24
Curva de calentamiento para el agua
Esta curva traza los cambios que ocurren cuando el hielo se calienta desde una temperatura por debajo del punto de fusión hasta obtener agua líquida algo por encima del punto de fusión.

Sublimación

Los sólidos, igual que los líquidos, también pueden producir vapores, aunque debido a que las fuerzas intermoleculares son más fuertes, los sólidos generalmente no son tan volátiles como los líquidos a una temperatura determinada. El paso directo de las moléculas del estado sólido al de vapor se denomina **sublimación.** El proceso inverso, el paso de moléculas del estado vapor al estado sólido, se denomina **deposición**. Cuando la sublimación y la deposición tienen lugar a la misma velocidad, existe un equilibrio dinámico entre el sólido y su vapor. El vapor ejerce una presión característica denominada *presión de sublimación*. La representación de la presión de sublimación frente a la temperatura se llama *curva de sublimación.* La *entalpía de sublimación* ($\Delta_{sub}H$) es la cantidad de calor necesaria para convertir un sólido en su vapor. En el punto de sublimación, la sublimación (sólido $\longrightarrow$ vapor) es equivalente a la fusión (sólido $\longrightarrow$ líquido) seguida de la vaporización (líquido $\longrightarrow$ vapor). Esto conduce a la siguiente relación entre $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{vap}H$ y $\Delta_{sub}H$ en el punto de fusión.

◀ Las gotas de agua en el cielo son ejemplos de sustancias subenfriadas. Permanecen en estado líquido a temperaturas por debajo del punto de congelación. Cuando encuentran un poco de polvo sobre el que pueden formar núcleos, las gotas se convierten espontáneamente en hielo.

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H \quad \textbf{(12.4)}$$

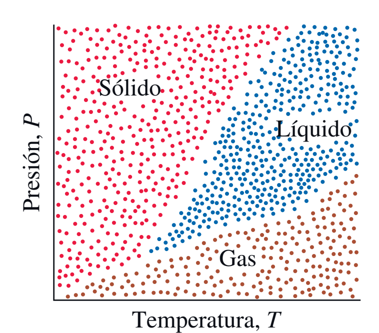
El valor de $\Delta_{sub}H$ obtenido mediante la Ecuación (12.4) puede reemplazar a la entalpía de vaporización en la ecuación de Clausius-Clapeyron, ecuación (12.2), de forma que se pueden calcular las presiones de sublimación en función de la temperatura.

Dos sólidos conocidos con presiones de sublimación características son el hielo y el hielo seco (dióxido de carbono sólido). En un clima frío, hay que tener en cuenta que la nieve puede desaparecer del suelo aunque la temperatura no suba por encima de 0 °C. En estas condiciones, la nieve no se funde: se sublima. La presión de sublimación del hielo a 0 °C es 4,58 mmHg. Es decir, el hielo sólido tiene una presión de vapor de 4,58 mmHg a 0 °C. Si el aire todavía no está saturado de vapor de agua, el hielo se sublimará. La sublimación y la deposición de yodo se muestran en la Figura 12.25.

▲ FIGURA 12.25
Sublimación del yodo
Incluso a temperaturas muy por debajo de su punto de fusión de 114 °C, el yodo sólido muestra una presión de sublimación apreciable. Aquí, el vapor de yodo morado, se produce a aproximadamente 70 °C. La deposición de vapor a yodo sólido se produce sobre las paredes más frías del matraz.

12.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Recuerde la discusión sobre la formación de rocío y escarcha (*véase* el apartado Atención a… del Capítulo 6, *La atmósfera de la tierra* en www.masteringchemistry.com). Cuando el vapor de agua se condensa a rocío o escarcha, ¿los alrededores absorben o pierden calor? La cantidad de calor por gramo de $H_2O(g)$ condensada ¿es la misma cuando se condensa a rocío o escarcha? Justifique su respuesta.



▲ FIGURA 12.26
Temperaturas, presiones y estados de la materia
La distribución de puntos sugiere el esquema de un diagrama de fases. Los puntos rojos representan las temperaturas y presiones a las que el sólido es la fase estable; los puntos azules representan las temperaturas y presiones a las que el líquido es la fase estable y los puntos marrones representan las temperaturas y presiones a las que el gas es la fase estable. (*Véanse también* las Figuras 12.27 y 12.28).

12.4 Diagramas de fases

Imagine que construye un gráfico presión-temperatura en donde cada punto del gráfico representa una situación en la que puede encontrarse una sustancia. A bajas temperaturas y altas presiones como corresponde a los puntos rojos de la Figura 12.26, es de esperar que los átomos, iones o moléculas de una sustancia se dispongan en una estructura muy ordenada, el sólido. A temperaturas altas y bajas presiones, los puntos marrones de la Figura 12.26 se espera el estado gaseoso, y a temperaturas y presiones intermedias, se espera un líquido, los puntos azules.

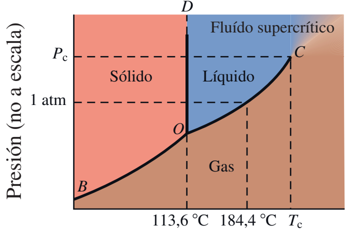
La Figura 12.26 es un **diagrama de fases**, una representación gráfica de las condiciones de temperatura y presión a las que existen los sólidos, líquidos y gases (vapores) como fases únicas de los estados de la materia o como dos o más fases en equilibrio. Las diferentes regiones del diagrama corresponden a una sola fase, o estado de la materia. Las líneas curvas o rectas donde se juntan regiones de una sola fase representan dos fases en equilibrio.

Yodo

Uno de los diagramas más sencillos es el del yodo que se muestra en la Figura 12.27. La curva *OC* es la curva de presión de vapor del yodo líquido y *C* es el punto crítico. *OB* es la curva de sublimación del yodo sólido. La línea casi vertical *OD* representa el efecto de la presión sobre el punto de fusión del yodo y se denomina *curva de fusión*. El punto *O* tiene un significado especial. Define los *únicos* valores de temperatura y presión a los que coexisten las *tres* fases, sólido, líquido y gas en equilibrio y se denomina **punto triple**. Para el yodo el punto triple es 113,6 °C y 91,6 mmHg. El punto de fusión normal (113,6 °C) y el punto de ebullición normal (184,4 °C) son las temperaturas a las que una línea a $P = 1$ atm corta las curvas de fusión y de presión de vapor, respectivamente. La fusión prácticamente no se ve afectada por la presión en el intervalo entre 91,6 mmHg a 1 atm, y el punto de fusión normal y el punto triple aparecen casi a la misma temperatura.

Aunque la curva de sublimación del yodo en la Figura 12.27 parece casi una continuación de la curva de presión de vapor, si los datos se representasen a escala, se vería una discontinuidad en el punto *O*. Además, esto debe ser *siempre* así. Si estas dos curvas fueran continuas, entonces las líneas correspondientes a la representación de la variación de ln *P* con $1/T$ (*véase* la Figura 12.20), tendrían la misma pendiente y esto no es posible. El valor de $\Delta_{vap}H$ determina la pendiente de la línea de presión de vapor (*recuerde* la Ecuación 12.1), mientras que la $\Delta_{sub}H$ determina la pendiente de la línea de sublimación. Sin embargo, estos dos cambios de entalpía no pueden ser nunca iguales porque $\Delta_{sub}H = \Delta_{vap}H + \Delta_{fus}H$.

El amplio intervalo de temperaturas y presiones necesario para mostrar el diagrama de fases completo impide que se haga la representación a escala. Por este motivo en los ejes se indica «no a escala».

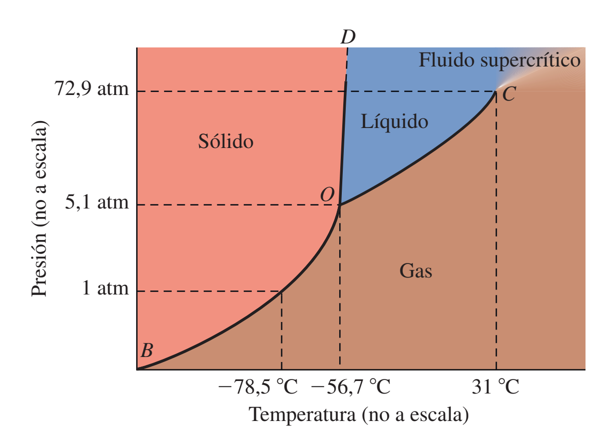


▲ FIGURA 12.27
Diagrama de fases para el yodo
Observe que las temperaturas del punto de fusión y del punto triple para el yodo son prácticamente la misma. Generalmente, se necesitan grandes aumentos de presión para modificar incluso ligeramente las temperaturas de equilibrio sólido-líquido. Los ejes de presión y temperatura en los diagramas de fases normalmente no están dibujados a escala de forma que las características importantes del diagrama puedan verse más fácilmente.

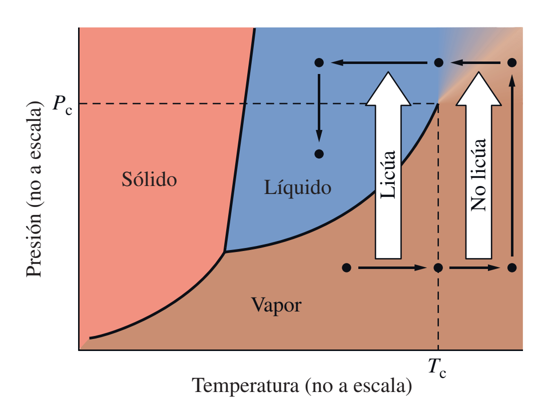
Dióxido de carbono

El caso del dióxido de carbono, que se muestra en la Figura 12.28, difiere del yodo en un aspecto importante, la presión del punto triple *O* es mayor de 1 atm. Una línea trazada a $P = 1$ atm corta la *curva de sublimación* y no corta la curva de presión de vapor. Si el CO_2 sólido se calienta en un recipiente abierto, sublima a la temperatura *constante* de −78,5 °C. *No se funde* a la presión atmosférica, y por ello se llama «hielo seco». Debido a que se mantiene a una temperatura baja y no produce líquido por fusión, el hielo seco se utiliza mucho en la congelación y conservación de alimentos.

Se puede obtener CO_2 líquido a presiones superiores a 5,1 atm y así se encuentra frecuentemente en los extintores de incendios de CO_2. Los tres estados de agregación de la materia están implicados en la acción de estos extintores de incendios. Cuando se suelta CO_2 líquido, la mayor parte se evapora rápidamente. El calor necesario para esta evaporación se extrae del CO_2(l) restante que se queda a una temperatura más baja que el punto de congelación y aparece como «nieve» de CO_2(s). A su vez el CO_2(s) rápidamente sublima a CO_2(g). Todo esto ayuda a apagar un fuego por desplazamiento del aire alrededor del fuego con una «manta» de CO_2(g) y por enfriamiento de la zona.



▲ FIGURA 12.28
Diagrama de fases para el dióxido de carbono
En el texto se describen varios aspectos de este diagrama. Una característica adicional, que no se muestra aquí es la curvatura de la curva de fusión *OD* hacia la derecha, a presiones muy altas, alcanzando temperaturas por encima de la temperatura crítica.



▲ FIGURA 12.29
Punto crítico e isoterma crítica
El aumento de presión de un gas a temperaturas por debajo de la isoterma crítica, T_c produce un líquido con la aparición de un menisco, un cambio de fase discontinuo. Al aumentar la presión por encima de la isoterma crítica simplemente aumenta la densidad del fluido supercrítico. En el recorrido marcado por las flechas pequeñas, el gas cambia a líquido sin mostrar la discontinuidad del cambio de fase.

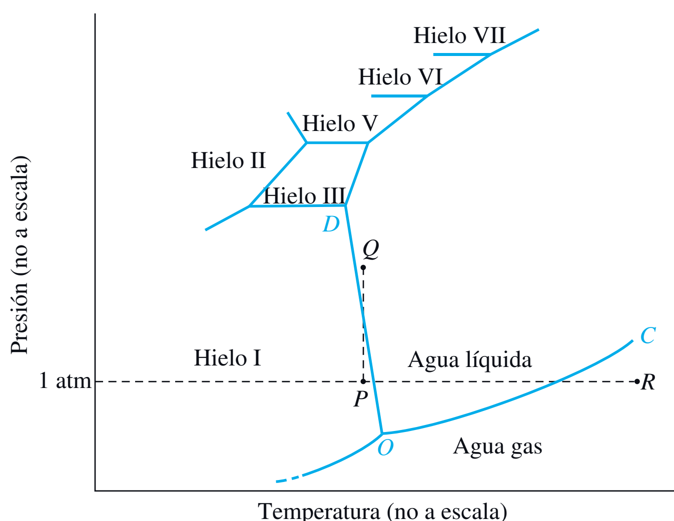
Fluidos supercríticos

Es difícil saber cómo llamar al estado de la materia que existe a temperaturas y presiones por encima del punto crítico, porque los estados líquido y gaseoso se hacen idénticos e indistinguibles en este punto. Por ejemplo, este estado de la materia tiene la densidad alta de un líquido pero la viscosidad baja de un gas. El término que se está utilizando es «*fluido supercrítico*» (FSC). Por encima de la temperatura crítica ninguna presión puede condensar un fluido supercrítico. Considere el diagrama general de la Figura 12.29. El tramo de línea discontinua que empieza en la zona de vapor por debajo de la isoterma crítica nos lleva a un gas de baja densidad por encima de la isoterma. Cuando aumenta mucho la presión, se produce un fluido supercrítico de densidad mucho mayor. Si, mientras la presión supera la presión crítica P_c, la temperatura se reduce por debajo de la temperatura crítica, se obtiene un líquido. Incluso con una mayor reducción de la presión, la muestra permanece en la fase líquida. Siguiendo el camino descrito, hemos ido desde un gas a un líquido sin observar interfase líquido-gas. La única forma de observar la interfase líquido-vapor, es cruzar el límite de la fase por debajo de la isoterma crítica. Observe que en el presente caso se observaría la interfase líquido-vapor disminuyendo la presión sobre el líquido hasta llegar a un punto de la curva de presión de vapor.

Aunque normalmente no pensamos en que los líquidos y sólidos puedan ser solubles en los gases, los líquidos y sólidos volátiles sí lo son. La solubilidad expresada como fracción molar es simplemente la razón entre la presión de vapor (o presión de sublimación) y la presión total del gas. Los líquidos y sólidos son mucho más solubles en un gas por encima de su presión y temperatura críticas. Esto es debido, fundamentalmente a que la densidad del FSC es alta y se aproxima a la de un líquido. En los fluidos supercríticos las moléculas están mucho más próximas entre sí que en los gases ordinarios y pueden ejercer fuertes fuerzas atractivas sobre las moléculas de un soluto sólido o líquido. Los FSC poseen propiedades de disolvente similares a los disolventes líquidos ordinarios. Variar la presión de un FSC significa variar su densidad y también sus propiedades como disolvente. Por tanto, puede conseguirse que un FSC dado como el dióxido de carbono, sea semejante a otros muchos disolventes.

▲ **Café descafeinado**
El café descafeinado «natural» se hace mediante un proceso que utiliza el fluido supercrítico CO_2 como disolvente para disolver la cafeína de los granos verdes del café. Después los granos se tuestan y se venden a los consumidores.

Hasta hace muy poco tiempo, el principal método de obtención del café descafeinado era la extracción de cafeína con un disolvente como el cloruro de metileno (CH_2Cl_2). Este disolvente presenta problemas porque es peligroso de manipular y difícil de eliminar completamente del café. Ahora se utiliza el fluido supercrítico CO_2. En este proceso los granos de café verde se ponen en contacto con CO_2 a 90 °C aproximadamente y



▶ FIGURA 12.30
Diagrama de fases para el agua
El punto triple, *O*, está a 0,0098 °C y 4,58 mmHg. (El punto de fusión normal está exactamente a 0 °C y 760 mmHg). El punto crítico, *C*, está a 374,1 °C y 218,2 atm. En el punto *D* la temperatura es −22,0 °C y la presión es 2045 atm. La pendiente negativa de la curva de fusión *OD*, muy exagerada en este diagrama, y el significado de las líneas rectas discontinuas se discuten en el texto.

▶ Puesto que en el diagrama de fases del agua, la pendiente de la línea L-S es negativa, el hielo flota. Si el hielo no flotase, entonces los mares polares se llenarían de hielo y nunca se fundiría. La mayor parte de los sólidos son más densos que su estado líquido. Por suerte para nosotros, el agua es una excepción.

160-220 atm. El contenido de cafeína del café se reduce de su concentración normal, 1-3%, hasta alrededor de 0,02%. Cuando se reduce la temperatura y la presión del CO_2, la cafeína precipita. Después, el CO_2 se recicla.

Agua

El diagrama de fases del agua (*véase* la Figura 12.30) presenta varias características nuevas. Una es que la curva de fusión *OD* tiene pendiente *negativa*, es decir, se acerca hacia el eje de la presión. El punto de fusión del hielo *disminuye* al aumentar la presión, un comportamiento no usual para un sólido (el bismuto y el antimonio también se comportan así). Sin embargo no se observa fácilmente este comportamiento del hielo debido a que se necesitan grandes cambios en la presión para producir pequeñas disminuciones en el punto de fusión. El ejemplo más común es el del patinaje sobre hielo. Presumiblemente la presión de las cuchillas de los patines funde el hielo y el patinador se desliza sobre una fina capa lubricante de agua líquida. Sin embargo esta explicación no es probable porque la presión de las cuchillas no produce un descenso significativo del punto de fusión y ciertamente no puede explicar la capacidad de patinar sobre hielo a temperaturas muy por debajo del punto de congelación. Recientes evidencias experimentales sugieren que las moléculas de una capa muy fina superficial sobre el hielo son móviles, de la misma forma que en el agua líquida y esta movilidad persiste incluso a temperaturas muy bajas.

▶ Un aumento de presión de 125 atm rebaja el punto de congelación del agua solo en 1 °C aproximadamente.

Otra característica ilustrada en el diagrama de fases del agua es el **polimorfismo**, la existencia de una sustancia sólida en más de una forma. El hielo ordinario, denominado hielo I, existe bajo presiones ordinarias. Las otras formas solo existen a presiones altas. El polimorfismo es más la regla que la excepción entre los sólidos. Cuando existe, el diagrama de fases tiene más puntos triples además del punto triple habitual sólido-líquido-vapor. Por ejemplo, en el punto *D* de la Figura 12.30, el hielo I, el hielo III y el H_2O líquido están en equilibrio a −22,0 °C y 2045 mmHg. Observe que las curvas de fusión para las otras formas de hielo diferentes al hielo I, tienen pendientes *positivas*. Así, el punto triple entre el hielo VI, hielo VII y agua líquida está a 81,6 °C y 21,700 atm.

Fases y transiciones de fase

¿Cuál es la diferencia entre fase y estado de la materia? Estos términos tienden a utilizarse indistintamente, pero hay una pequeña distinción entre ellos. Como ya hemos observado, hay *tres* estados de la materia: sólido, líquido y gas. Una *fase* es cualquier muestra de materia con composición definida y propiedades uniformes que se distingue de otras fases con las que está en contacto. Así, podemos describir el agua líquida en equilibrio con su vapor como una mezcla de dos fases. El líquido es una fase y el gas o vapor, es la otra. En este caso, las fases líquido y gas, son las mismas que los estados de la materia presentes, líquido y gas.

Podemos describir la mezcla en equilibrio en el punto triple *D* en la Figura 12.30 como una mezcla de *tres fases*, incluso aunque solo estén presentes *dos* estados de la materia, sólido y líquido. Dos de las fases están en estado sólido, las formas polimórficas I y III. Para mezclas de dos o más componentes, pueden existir diferentes fases tanto en estado líquido como sólido. Por ejemplo, la mayor parte de las mezclas de trietilamina, $N(CH_2CH_3)_3$ y agua a 25 °C se separan en dos fases líquidas diferentes físicamente. Una es una disolución saturada de trietilamina en agua y la otra, una disolución saturada de agua en trietilamina. Como en estos diagramas presión-temperatura se pueden describir todas las fases de un sistema, se llaman diagramas de *fases.* En estos diagramas, el cruce de una curva entre dos fases, se denomina *transición de fase*.

A continuación se indican seis nombres asignados a transiciones de fase.

fusión (s $\longrightarrow$ l)	congelación (l $\longrightarrow$ s)
vaporización (l $\longrightarrow$ g)	condensación (g $\longrightarrow$ l)
sublimación (s $\longrightarrow$ g)	deposición (g $\longrightarrow$ s)

Vamos a citar dos generalizaciones útiles sobre los cambios que ocurren cuando se atraviesa una curva de equilibrio entre dos fases, en un diagrama de fases.

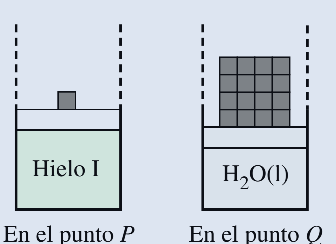
- A lo largo de una línea de *presión constante*, una isóbara, de menor a mayor temperatura, la entalpía *aumenta* (se absorbe calor).
- A lo largo de una línea de *temperatura constante*, una isoterma, de menor a mayor presión, el volumen *disminuye.* La fase a la presión más alta tiene mayor densidad.

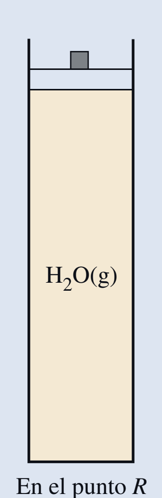
La segunda generalización nos ayuda a comprender por qué una curva de fusión, generalmente, tiene una pendiente positiva. El comportamiento típico es el de un sólido que tiene mayor densidad que el líquido correspondiente. El Ejemplo 12.7 ilustra cómo podemos utilizar el diagrama de fases para describir las transiciones de fase que una sustancia puede experimentar.

◀ Como el hielo I es menos denso que el H_2O(l), la curva de fusión *OD* en la Figura 12.30 tiene una pendiente negativa.

EJEMPLO 12.7 Interpretación de un diagrama de fases

Una muestra de hielo se mantiene a 1 atm y a una temperatura representada por el punto *P* en la Figura 12.30. Describa lo que sucede cuando (a) aumenta la temperatura a presión constante, hasta el punto *R* y (b) aumenta la presión a temperatura constante, hasta el punto *Q*. Las condiciones en los puntos *P*, *Q* y *R* se representan en la Figura 12.31.





◀ FIGURA 12.31
Ilustración del Ejemplo 12.7
Una muestra de agua pura se confina en un cilindro provisto de un pistón móvil con pesas para establecer la presión de confinamiento. Se ha dibujado un esquema con las situaciones correspondientes a las letras *P*, *Q* y *R* de la Figura 12.30. La transición del punto *P* al *Q* va acompañada por cambio en la presión a temperatura constante (isotérmica). La transición desde el punto *P* al *R* va acompañada por cambio en la temperatura a presión constante (isobárica).

Planteamiento

Recuerde que las líneas que separan diferentes fases son líneas de coexistencia. En estas líneas de coexistencia, el sistema es una mezcla de ambas fases. A ambos lados de estas líneas el sistema se encuentra en una fase determinada. También recuerde que cuando el sistema pasa de una fase a otra en estas líneas de coexistencia, la temperatura permanece constante hasta que una fase se convierte completamente en la otra.

Resolución

(a) Cuando la temperatura alcanza el punto de 0 °C en la curva de fusión *OD*, el hielo empieza a fundir. La temperatura permanece constante mientras el hielo se convierte en líquido. Cuando termina la fusión, la temperatura aumenta de nuevo. No aparece vapor en el ci-

(continúa)

lindro hasta que la temperatura alcanza los 100 °C, momento en el que la presión de vapor es 1 atm. Cuando todo el líquido se ha evaporado, la temperatura sube de nuevo hasta un valor final *R*.

(b) Como los sólidos no son muy compresibles, se producen muy pocos cambios hasta que la presión alcanza el punto de intersección de la línea *PQ* a temperatura constante con la curva de fusión *OD*. Aquí empieza la fusión. Se produce una *disminución* significativa del volumen (alrededor del 10%) cuando el hielo se convierte en agua líquida. Después de la fusión, un aumento de la presión produce muy pocos cambios porque los líquidos son muy poco compresibles.

Conclusión

Los diagramas de fases son útiles para comprender las condiciones necesarias para observar las diferentes fases de la materia. Ahora, deberíamos ser capaces de utilizar el diagrama de fases de la Figura 12.30 para determinar la presión necesaria para que se produzca la sublimación en lugar de la fusión.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Describa con todos los detalles posibles, los cambios de fase que se producen si una muestra de agua, representada por el punto *R* en la Figura 12.30 se llevara al punto *P* y luego al punto *Q*.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Dibuje un esquema que muestre la situación a lo largo de la línea *PR* cuando se lleva 1,00 mol de agua al punto en que se ha evaporado exactamente la mitad. Compare esto con la situación en el punto *R* de la Figura 12.31, suponiendo que también se basa en 1,00 mol de agua. Por ejemplo, el volumen del sistema, ¿es el mismo que en la Figura 12.31? Si no es así, ¿es mayor o menor, y cuánto? Suponga que la temperatura en el punto *R* es la misma que la temperatura crítica del agua y que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

12.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una forma de restaurar los libros estropeados por el agua después de extinguir el fuego en una biblioteca es por «secado por congelación» en recintos evacuados. Describa cómo puede funcionar este método.

12.5 Sólidos de red covalente y sólidos iónicos

En la mayor parte de las sustancias covalentes, las fuerzas intermoleculares son bastante débiles comparadas con los enlaces entre átomos dentro de las moléculas. Por este motivo las sustancias covalentes de masa molecular pequeña (con fuerzas de dispersión débiles) son generalmente gaseosas a temperatura ambiente. Otras sustancias, normalmente con masas moleculares mayores (con fuerzas de dispersión mayores), son líquidas. Y otras son sólidas, con puntos de fusión moderadamente bajos. Un ejemplo de esta tendencia son los estados a temperatura ambiente y presión 1 atm del cloro (un gas), bromo (un líquido) y yodo (un sólido).

Sólidos de red covalente

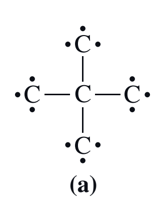
En unas pocas sustancias, conocidas como **sólidos de red covalente**, los enlaces covalentes se extienden a todo el sólido cristalino. En estos casos todo el cristal se mantiene unido por grandes fuerzas. Considere, por ejemplo, dos de las formas alotrópicas en las que se puede encontrar el carbono puro: diamante y grafito.

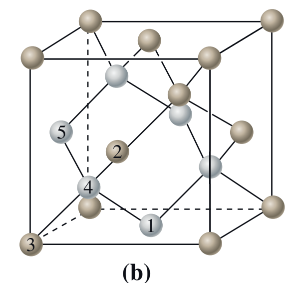
▶ Otro sólido de red covalente que contiene silicio es la sílice ordinaria, dióxido de silicio, SiO_2.

Diamante La Figura 12.32 muestra una forma de enlazarse los átomos de carbono entre sí en una ordenación muy extensa o cristal. La estructura de Lewis en dos dimensiones

RECUERDE

que cuatro enlaces dirigidos hacia los vértices de un tetraedro corresponden a la hibridación sp^3.





▶ FIGURA 12.32
La estructura del diamante
(a) Una parte de la estructura de Lewis. **(b)** La estructura cristalina muestra que cada átomo de carbono se enlaza a otros cuatro de forma tetraédrica. La parte del cristal completo que se muestra aquí se denomina celda unidad.

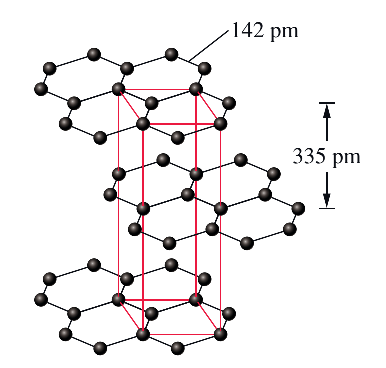
(Figura 12.32a) es útil solo para mostrar que este esquema de enlace implica un número de átomos de carbono cada vez mayor que conduce a una molécula gigante. No nos da ninguna información de la estructura tridimensional de la molécula. Por eso necesitamos la visión del cristal de la Figura 12.32(b). Cada átomo se enlaza a otros cuatro. Los átomos 1, 2 y 3 se encuentran en un plano y el átomo 4 por encima de este plano. Los átomos 1, 2, 3 y 5 definen un tetraedro con el átomo 4 en su centro. Desde una determinada dirección se puede ver una ordenación hexagonal no plana de átomos de carbono (gris).

Si la mitad de átomos de carbono se sustituye por átomos de silicio, la estructura resultante es la del carburo de silicio (carborundo). Tanto el diamante como el carburo de silicio son extremadamente duros y a esto se debe su extenso uso como abrasivos. De hecho, el diamante es la sustancia más dura que se conoce. Para rayar o romper los cristales de diamante o carburo de silicio, deben romperse los enlaces covalentes. Estos dos materiales no son conductores de la electricidad y no se funden ni se subliman hasta que se alcanzan temperaturas muy altas. El SiC se sublima a 2700 °C, y el diamante se funde por encima de 3500 °C.

▲ **El grafito conduce la electricidad**
En el grafito, los electrones deslocalizados permiten la conducción de la electricidad. En esta foto, la «mina» de un lápiz, una mezcla de grafito y arcilla, se utiliza como electrodo para completar el circuito. El vaso de precipitados contiene una disolución de iones que conduce la corriente entre los electrodos de lápices.

Grafito Los átomos de carbono pueden enlazarse entre sí de una forma diferente para dar lugar a un sólido con propiedades muy diferentes a las del diamante. En el grafito, el enlace implica un conjunto de orbitales $sp^2 + p$. Los tres orbitales sp^2 se encuentran en un plano formando ángulos de 120 °C y los orbitales p se solapan de la misma forma descrita para los átomos de carbono en el benceno, C_6H_6 (*véase* la Figura 11.29). Así, los electrones p están *deslocalizados*; no están restringidos a la región entre dos átomos de C, sino que están compartidos por muchos átomos de C en un plano de átomos de C. Este tipo de enlace conduce a la estructura cristalina que se muestra en la Figura 12.33. Cada átomo de carbono forma enlaces covalentes fuertes con tres átomos de carbono vecinos en el mismo plano, dando lugar a capas de átomos de carbono en una ordenación hexagonal. El enlace dentro de una capa es fuerte pero la fuerzas intermoleculares entre capas son fuerzas de Van der Waals mucho más débiles. Esto puede verse por las distancias de enlace. La distancia de enlace C—C dentro de una capa es 142 pm (comparada con 139 pm en el benceno); entre las capas es de 335 pm.

La estructura del cristal del grafito es única y le proporciona algunas propiedades características. Como el enlace entre las capas es débil, las capas pueden deslizarse unas sobre otras fácilmente. Como resultado el grafito es un buen lubricante, tanto en forma seca como en suspensión en aceite*. Si se ejerce una presión moderada sobre un trozo de grafito, las capas de grafito se deshacen; esto es lo que sucede cuando utilizamos un lápiz de grafito. Además, como los electrones p están deslocalizados, se mueven a través de los planos de los átomos de carbono cuando se aplica un campo eléctrico; el grafito conduce la electricidad. Una importante aplicación del grafito es en electrodos de las baterías y en procesos industriales de electrólisis. El diamante no conduce la electricidad porque todos sus electrones de valencia están localizados o fijos permanentemente en enlaces covalentes simples.

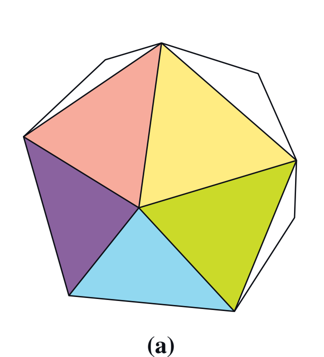


▲ FIGURA 12.33
La estructura del grafito

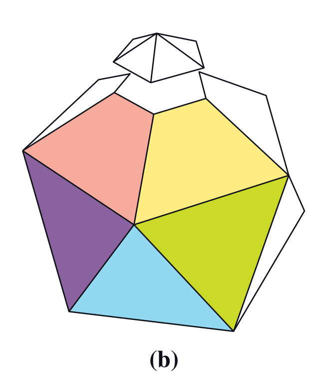
Otras formas alotrópicas del carbono

En 1985, se descubrió la primera forma alotrópica de lo que posteriormente se vio que era una amplia serie de compuestos. En experimentos diseñados para simular las condiciones que existen cerca de las estrellas rojas gigantes, se descubrieron una serie de compuestos de carbono que fueron caracterizados por espectroscopia de masas. El pico más intenso del espectro se encontró a 720 u, correspondiente a la molécula C_{60}. Durante un tiempo, la propuesta de una estructura aceptable para esta molécula fue un reto. Ni la estructura del diamante ni la del grafito podían justificar una molécula con 60 átomos de carbono, ya que suponían enlaces «colgantes» en los bordes de las estructuras. La estructura que se propuso finalmente y que fue confirmada por cristalografía de rayos X es la de un *icosaedro truncado*, una figura tridimensional compuesta por 12 caras pentagonales y 20 hexagonales, con un átomo de carbono en cada uno de sus 60 vértices (*véase* la Figura 12.34). Esta figura se parece a un balón de fútbol y también a las cú-

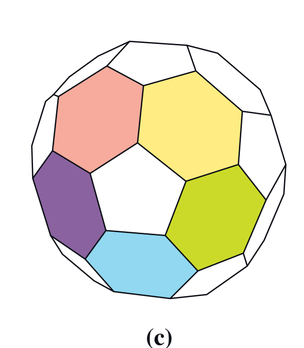
* Las propiedades lubricantes del grafito parecen depender también de la presencia de moléculas de oxígeno entre las capas de átomos de carbono. Cuando el grafito se calienta fuertemente a vacío, es mucho menos lubricante.



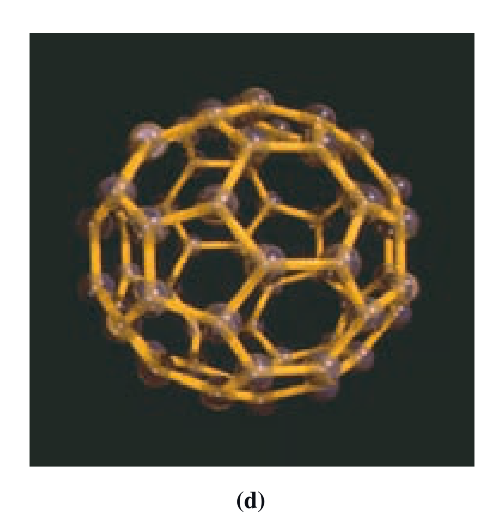
(a)



(b)



(c)

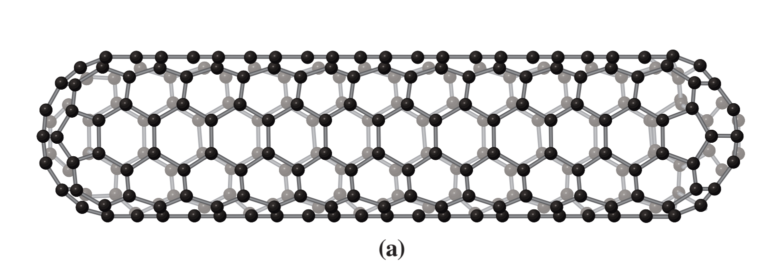


(d)

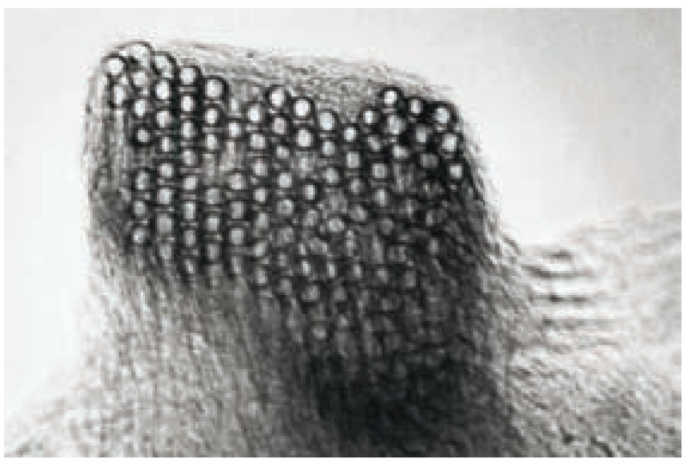
▲ FIGURA 12.34
Fullerenos
(a) Un icosaedro, figura formada por 20 triángulos equiláteros. En cada uno de los 12 vértices se encuentran cinco triángulos. **(b)** El corte o truncamiento de uno de los vértices descubre una nueva cara pentagonal. **(c)** El icosaedro truncado. Doce pentágonos han reemplazado a los 12 vértices originales y los 20 triángulos equiláteros se han convertido en 20 hexágonos. **(d)** La molécula C_{60}.

pulas geodésicas. De hecho, el parecido con la cúpula geodésica condujo al nombre propuesto «buckminsterfullerenos», después, simplemente *fullerenos* y finalmente, de forma coloquial, «buckyballs». (La cúpula geodésica es una forma arquitectónica desarrollada por R. Buckminster Fuller). Desde 1985, se han descubierto otros muchos fullerenos, incluyendo C_{70}, C_{74} y C_{82}. Los fullerenos también pueden formar compuestos, algunos por ataque de átomos o grupos de átomos a su superficie, otros incluyendo un átomo dentro de la estructura del fullereno. Hasta la fecha, se han obtenido varios miles de fullerenos.

La investigación sobre fullerenos ha conducido al descubrimiento de un tipo de forma alotrópica del carbono, los *nanotubos*. Podemos considerar al nanotubo como una ordenación bidimensional de anillos hexagonales de átomos de carbono, denominada hoja de grafeno. Una estructura macroscópica análoga es una malla hexagonal de alambre. Ahora imagine que se enrolla la hoja de grafeno dentro de un cilindro (algo que un corte de rollo de esta malla parece hacer de forma natural). Finalmente cierre los extremos de la hoja de grafeno cilíndrica con un fullereno (*véase* la Figura 12.35). Los diámetros de estos tubos son del orden de unos pocos nanometros (de aquí el nombre de *nano*tubos). Su longitud puede variar desde unos pocos nanometros hasta un micrometro o más. Los



(a)



(b)

▲ FIGURA 12.35
Nanotubos
(a) El modelo de bolas y barras de un nanotubo. **(b)** Un paquete de nanotubos de paredes sencillas.

nanotubos poseen propiedades electrónicas y mecánicas inusuales que prometen algunas aplicaciones en el mundo macroscópico y probablemente muchas más en el mundo submicroscópico de la *nanotecnología*. Por ejemplo, los nanotubos podrían utilizarse algún día para formar canales moleculares en dispositivos electrónicos a nanoescala.

Sólidos iónicos

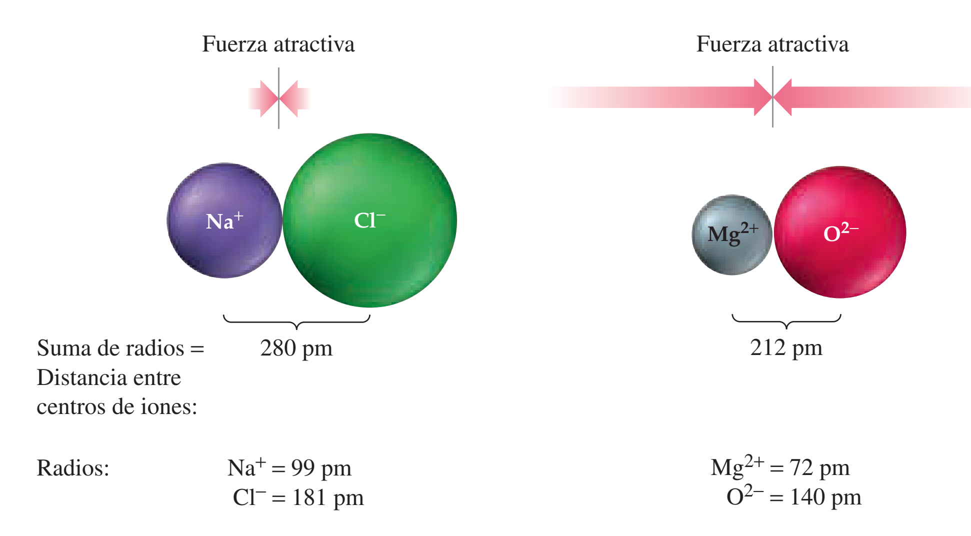
Cuando se predicen las propiedades de un sólido iónico, a menudo nos enfrentamos con esta cuestión: ¿es difícil romper un cristal y separarlo en sus iones? Esto depende de la *energía de red* de un cristal. La **energía de red** es la energía que se desprende cuando los iones *gaseosos* totalmente separados, positivos y negativos, se unen para formar *un mol* de un compuesto iónico *sólido*. Las energías de red pueden ser útiles para predecir los puntos de fusión y las solubilidades en agua de los compuestos iónicos. En la Sección 12.9 examinaremos cómo calcular las energías de red. Sin embargo, a veces, solo necesitamos hacer comparaciones *cualitativas* de las *fuerzas interiónicas*, y para ello es bastante efectiva la siguiente generalización.

La fuerza atractiva entre un par de iones con carga opuesta aumenta al aumentar la carga de los iones y al disminuir su tamaño.

Esta idea se basa en la ley de Coulomb (*véase* el Apéndice B) y se ilustra en la Figura 12.36.

Para la mayor parte de los compuestos iónicos, las energías de red son suficientemente grandes como para que los iones no se separen del cristal con facilidad y pasen al estado gaseoso. Los sólidos iónicos no se subliman a temperaturas ordinarias. Los sólidos iónicos se pueden fundir suministrando suficiente energía térmica como para romper la red del cristal. En general, cuanto mayor es la energía de red de un compuesto iónico, más alto es el punto de fusión.

La energía necesaria para romper un cristal iónico cuando se disuelve es el resultado de la interacción de los iones en el cristal con las moléculas del disolvente. Sin embargo, la medida en la que un sólido iónico se disuelve en un disolvente depende solamente en parte de la energía de red del sólido iónico. No obstante, como regla aproximada, cuanto menor es la energía de red mayor es la cantidad de un sólido iónico que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente.



▲ FIGURA 12.36
Fuerzas de atracción interiónicas
La fuerza de atracción entre los iones Mg^{2+} y O^{2-} es aproximadamente siete veces mayor que entre el Na^+ y Cl^-, debido a las mayores cargas de los iones y la mayor proximidad de sus centros.

EJEMPLO 12.8 Predicción de las propiedades físicas de los compuestos iónicos

¿Cuál de los siguientes compuestos tiene el punto de fusión más alto, KI o CaO?

Planteamiento

Las tendencias en los puntos de fusión, igual que lo observado para los puntos de ebullición, dependen de las fuerzas intermoleculares. En los compuestos iónicos, los puntos de fusión dependen de las fuerzas interiónicas, que están relacionadas con la ley de Coulomb.

Resolución

Ca^{2+} y O^{2-} tienen una carga mayor que K^{+} y I^{-}. Además, el Ca^{2+} es de menor tamaño que el K^{+}, y el O^{2-} es menor que el I^{-}. Ciertamente es de esperar que las fuerzas interiónicas en el CaO cristalino sean mucho mayores que en el KI. El CaO debe tener el punto de fusión más alto. (Los puntos de fusión observados son 677 °C para KI y 2590 °C para CaO.)

Conclusión

Vemos que en este problema hay dos factores que contribuyen a las fuerzas interiónicas. La primera es la carga y la segunda, el radio de cada ion.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Cite un compuesto iónico para el que esperaría un punto de fusión más bajo que el del KI y otro con punto de fusión más alto que el del CaO.

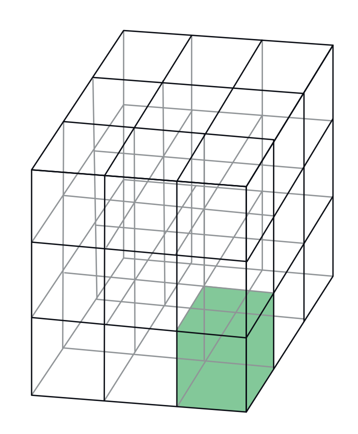
EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál debe esperar que tenga mayor solubilidad en agua, el NaI o el $MgCl_2$? Explíquelo.

12.6 Estructuras cristalinas

Los cristales, estructuras sólidas con superficies planas, bordes afilados y formas geométricas regulares, han despertado interés desde los tiempos más remotos, como el hielo, la sal común, el cuarzo o las piedras preciosas. No obstante, solo en épocas relativamente recientes se han llegado a conocer los fundamentos del estado cristalino. Este conocimiento arrancó del invento del microscopio óptico y se expandió enormemente a partir del descubrimiento de los rayos X. La idea clave, apoyada ahora por innumerables experimentos, es que la regularidad que se observa en los cristales a nivel macroscópico es debida a un patrón regular subyacente en la ordenación de los átomos, iones o moléculas.

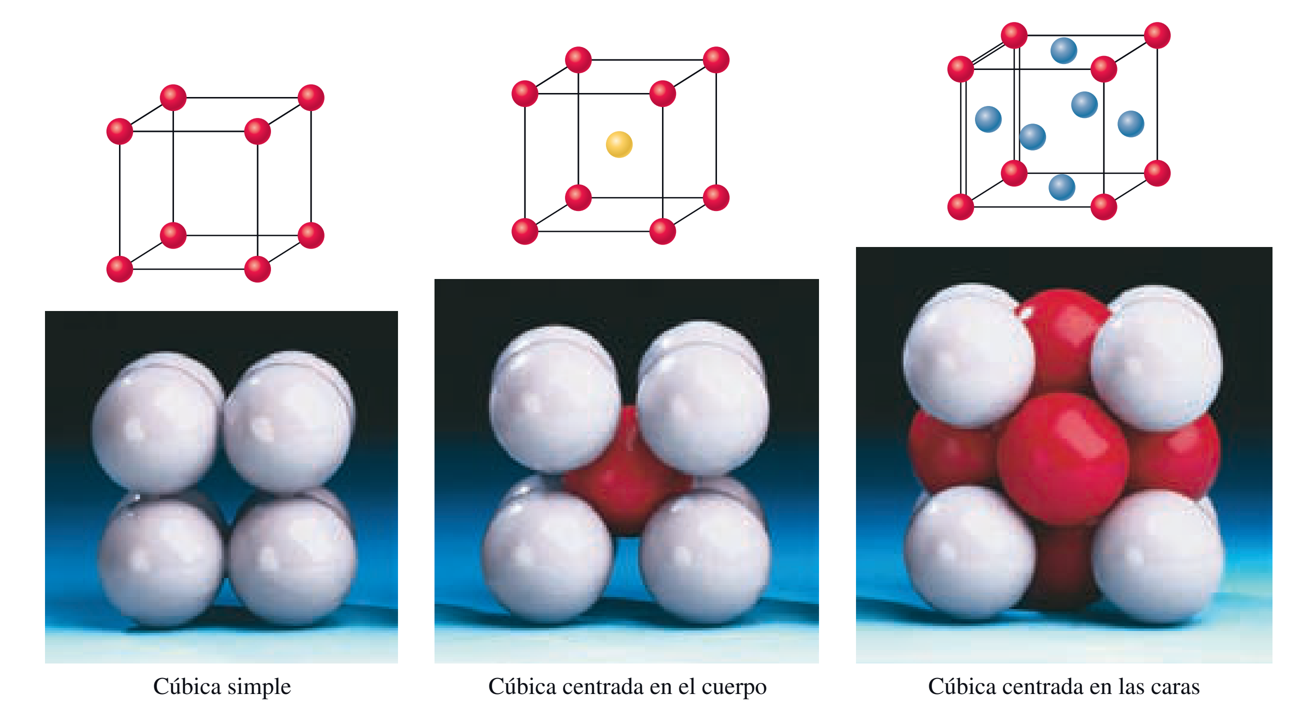
Redes cristalinas

Probablemente se le ocurren muchas situaciones en las que hay que tratar con patrones repetitivos en una o dos dimensiones. Esto podría incluir diseños como un borde decorativo cosido sobre una pieza de tela, el empapelado de una habitación, o la creación de un dibujo con losetas. Sin embargo, para describir las estructuras de los cristales tenemos que trabajar con patrones *tri*dimensionales. Estos patrones se describen mediante una *red* que comprende intersecciones de tres conjuntos de planos paralelos. La Figura 12.37 muestra el caso especial de una red en la que los planos son equidistantes y perpendiculares entre sí, cortándose con ángulos de 90°. Esta es una red *cúbica* y puede utilizarse para describir algunos cristales. Para otros cristales, la red adecuada puede implicar planos que no son equidistantes o que se cortan con ángulos distintos de 90°. En total hay siete posibilidades para las redes cristalinas, pero se hará hincapié únicamente en la red cúbica.



▲ FIGURA 12.37
La red cúbica
Un paralelepípedo formado por la intersección de planos perpendiculares entre sí, está coloreado en verde, es un cubo. Se puede formar una red infinita por simples desplazamientos del cubo verde en las tres direcciones perpendiculares (es decir, izquierda y derecha, arriba y abajo, y hacia delante y hacia atrás).

Los planos de la red se cortan obteniéndose figuras tridimensionales que tienen seis caras ordenadas en tres conjuntos de planos paralelos. Estas figuras se denominan *paralelepípedos*. En la Figura 12.37 estos paralelepípedos son cubos. Un paralelepípedo que puede utilizarse para generar la red completa por repetición a lo largo de las tres direcciones perpendiculares se denomina **celda unidad**. Considere una analogía en dos dimensiones: una loseta es como una celda unidad. Cualquiera que sea el lugar donde se coloca la primera loseta, puede cubrirse el suelo completo añadiendo losetas idénticas en las dos direcciones perpendiculares desde la inicial. Cuando es posible, las redes espaciales tridimensionales se ordenan de manera que los centros de las partículas estructurales del cristal (átomos, iones o moléculas) están situadas en puntos de la red. Si una celda unidad tiene partículas estructurales solamente en sus vértices, se denomina celda unidad *primitiva* o celda cúbica simple, la celda unidad más sencilla que puede considerarse. Pero al-



▲ FIGURA 12.38
Celdas unidad en el sistema cristalino cúbico
En la fila de arriba, los dibujos de líneas y bolas solo muestran los centros de las esferas (átomos) en sus posiciones respectivas en las celdas unidad. Los modelos compactos en la fila de abajo, muestran contactos entre esferas (átomos). En la celda cúbica simple, las esferas hacen contacto a lo largo de cada arista. En la celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc), el contacto de las esferas es a lo largo de la diagonal del cubo. En la celda cúbica centrada en las caras (fcc) el contacto es a lo largo de la diagonal de cada cara. Las esferas que se muestran aquí son átomos idénticos; el color solo se utiliza para resaltarlos.

gunas celdas unidad tienen más partículas estructurales que las situadas en los vértices. En la estructura **cúbica centrada en el cuerpo (bcc)**, se encuentra una partícula estructural del cristal en el centro del cubo y también en cada vértice de la celda unidad. En la estructura **cúbica centrada en las caras (fcc)** hay una partícula estructural en el centro de cada cara y también en cada vértice. Estas celdas unidad se muestran en la Figura 12.38.

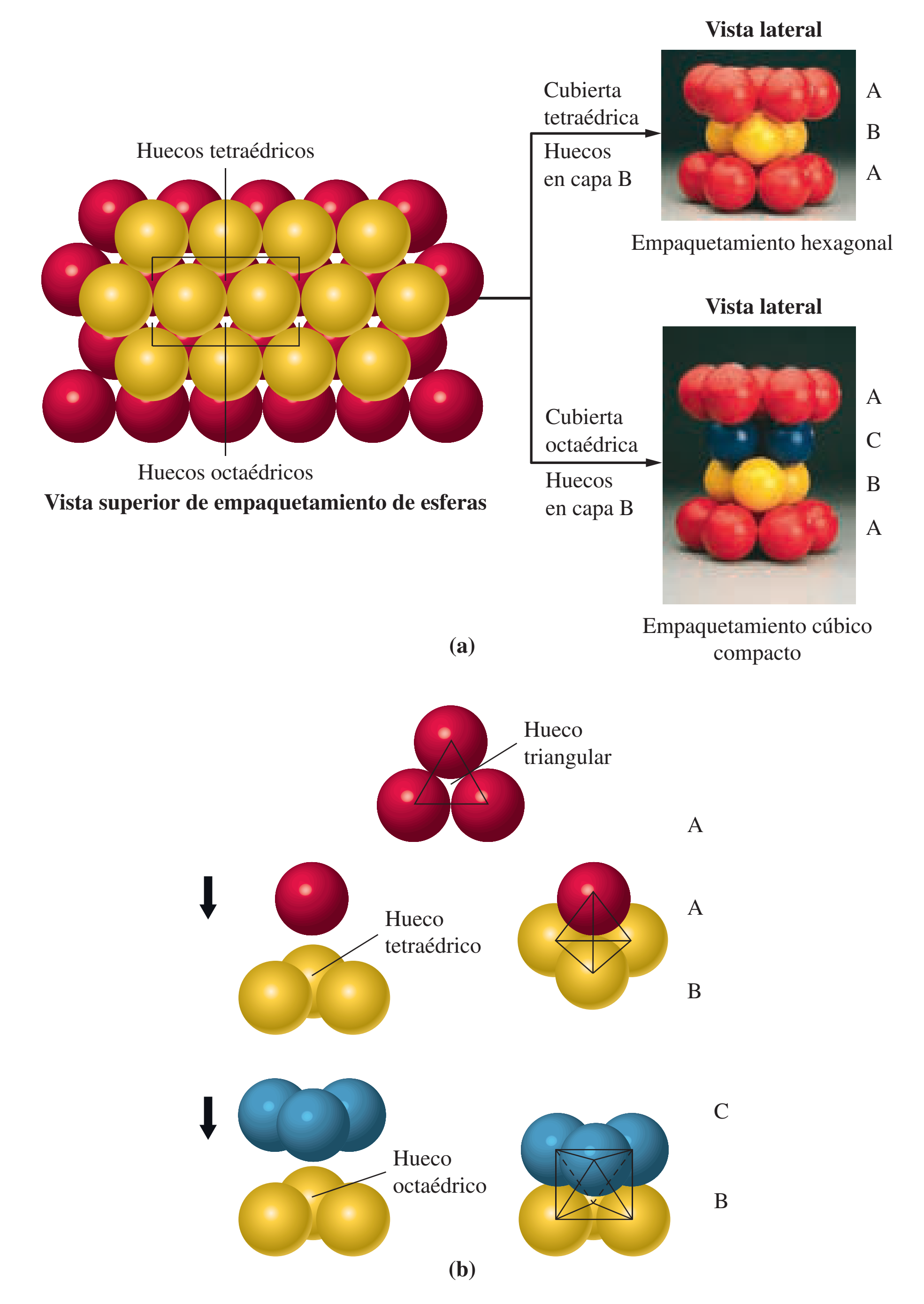
Estructuras compactas

A diferencia de las cajas, que pueden estar apiladas llenando todo el espacio, cuando se apilan esferas unas junto a otras, siempre hay espacios sin ocupar. Sin embargo, en algunas ordenaciones de esferas, estas llegan a estar lo más próximas posible y el volumen de los agujeros o huecos se reduce al mínimo. Estas estructuras se denominan de empaquetamiento compacto y son la base de muchas estructuras cristalinas.

Para analizar las estructuras compactas de la Figura 12.39(a), imaginemos una capa de esferas, la capa A (rojo), en la que cada esfera está en contacto con otras seis ordenadas de forma hexagonal alrededor de ella. Entre las esferas hay agujeros y el espacio entre tres esferas formando un triángulo se denomina *agujero triangular* (*véase* la Figura 12.39b). Una vez que se coloca la primera esfera en la siguiente capa, la capa B (amarillo), queda fijado el patrón completo para esa capa. De nuevo, hay agujeros en la capa B, pero los agujeros son de dos tipos diferentes. Los *agujeros tetraédricos* caen directamente sobre las *esferas* de la capa A y los *agujeros octaédricos* caen directamente sobre *agujeros* de la capa A (*véase* la Figura 12.39b).

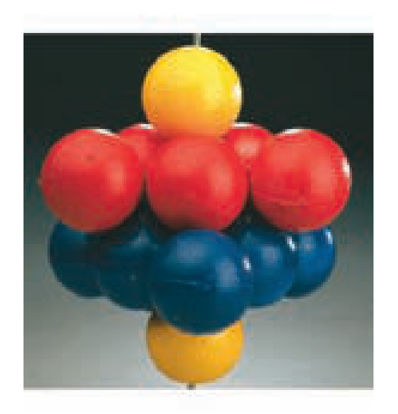
Para la tercera capa, C, hay dos posibilidades (*véase* la Figura 12.39a). En una ordenación denominada **empaquetamiento hexagonal compacto (hcp),** todos los agujeros tetraédricos están tapados. La capa C es idéntica a la capa A, y la estructura comienza a repetirse así misma. En la otra ordenación denominada **empaquetamiento cúbico compacto**, todos los agujeros octaédricos están tapados. Las esferas de la capa C (azul) no coinciden con las de la capa A. Hasta la cuarta capa no empieza a repetirse la estructura.

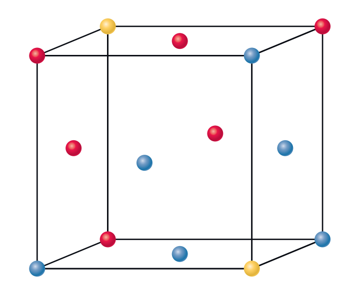
▲ Una pirámide de empaquetamiento compacto de bolas de cañón. Las naranjas en los escaparates de frutas a menudo se empaquetan en pirámides cúbicas compactas de forma que no se deslizan.



▲ FIGURA 12.39
Empaquetamientos compactos
(a) Las esferas en la capa A son rojas, las de la capa B son amarillas, y en la capa C, azules. **(b)** Los huecos en las estructuras compactas. El hueco triangular se forma por tres esferas en una de las capas. El hueco tetraédrico se forma cuando una esfera de la capa superior se encuentra sobre un hueco triangular de la capa inferior. El hueco octaédrico se forma entre dos grupos de tres esferas de dos capas.

Estudie la Figura 12.40 y verá que la estructura cúbica compacta tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras. En la Figura 12.41 se muestra la celda unidad de la estructura hexagonal compacta. En ambas estructuras hcp y fcc, los huecos suponen solamente el 25,96 por ciento del volumen total. Otra ordenación en la que el empaquetamiento de esferas no es tan compacto tiene una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo. En esta estructura los huecos suponen el 31,98 por ciento del volumen total. Los mejores ejemplos de estructuras cristalinas basadas en el empaquetamiento compacto de esferas se encuentran en los metales. En la Tabla 12.7 se muestran algunos ejemplos.





▲ FIGURA 12.40
Una celda unidad cúbica centrada en las caras para el empaquetamiento cúbico compacto de esferas
Las 14 esferas de la izquierda corresponden a un grupo mayor de esferas en una estructura cúbica con empaquetamiento compacto. Cada una de las dos capas centrales tiene seis átomos; las capas superior e inferior, una. La rotación del grupo de 14 esferas pone de manifiesto la celda unidad cúbica centrada en las caras fcc, (derecha).

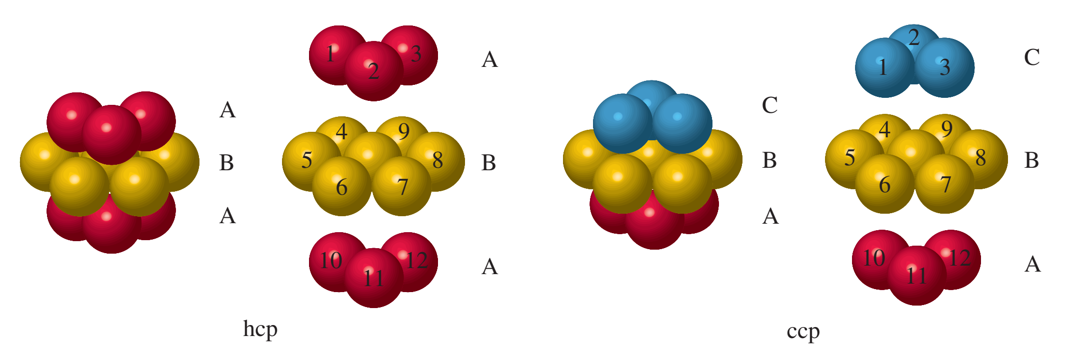
TABLA 12.7 Cuatro formas de empaquetamiento de esferas idénticas en un sistema cúbico

Celda unidad	Número de coordinación	Número de átomos por celda unidad	Volumen ocupado, %	Ejemplos
Cúbica simple	6	1	52	Po
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	8	2	68	Fe, Na, K, W
Hexagonal compacta (hcp)	12	2	74	Cd, Mg, Ti, Zn
Cúbica centrada en las caras (fcc)	12	4	74	Ag, Cu, Pb

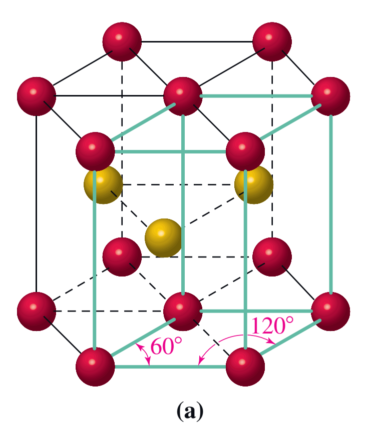
Nota: cúbica centrada en las caras (fcc) es equivalente a cúbica compacta (ccp).

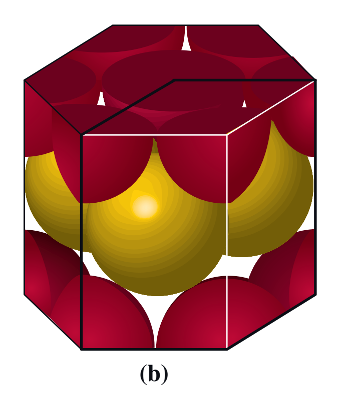
Número de coordinación y número de átomos por celda unidad

En los cristales con átomos como unidades estructurales, cada átomo está en contacto con varios más. Por ejemplo, ¿puede ver en la Figura 12.38 que el átomo central en la celda unidad bcc está en contacto con todos los átomos de los vértices? El número de átomos con los que está en contacto un átomo dado se denomina *número de coordinación*. Para la estructura bcc este número es 8. Para las estructuras fcc y hcp, el número de coordinación es 12. La forma más fácil de visualizar el número de coordinación 12 es a partir de la formación de capas de esferas descrita en la Figura 12.39. Cada esfera está en contacto con otras *seis* en la misma capa, *tres* en la capa superior, y *tres* en la capa inferior.

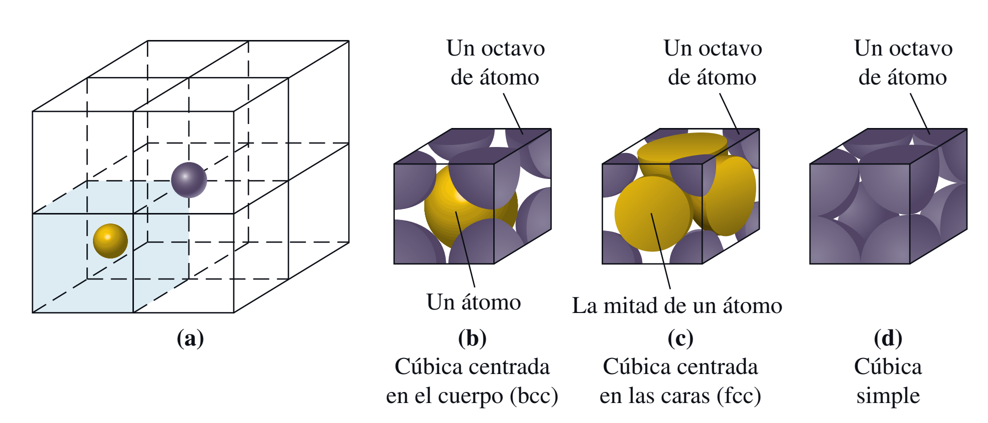


▲ **Ilustración del número de coordinación para las estructuras hcp y ccp**

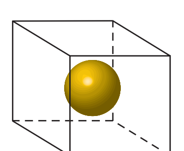


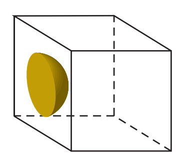


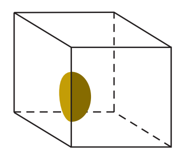
▲ FIGURA 12.41
Estructura cristalina hexagonal compacta (hcp)
(a) Una celda unidad está señalada en líneas verde oscuro. Los átomos que forman parte de esta celda están unidos por líneas continuas. Observe que la celda unidad es un paralelepípedo, pero no un cubo. se muestran tres celdas unidad contiguas. el conjunto de la celda unidad señalada y las regiones indicadas por líneas discontinuas, muestran las capas (ABA) descritas en la Figura 12.39. **(b)** En el prisma hexagonal se muestran parte de las esferas compartidas en los vértices y la esfera única en el centro de la celda unidad.

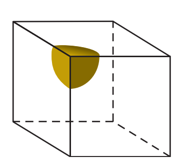


▲ FIGURA 12.42
Compartición de átomos entre celdas unidad
(a) Están representadas ocho celdas unidad y se centra la atención en la celda unidad señalada en azul. Para mayor claridad, solamente están dibujados los centros de dos átomos. El átomo en el centro de la celda de color azul, pertenece por completo a esa celda. El átomo en un vértice, se puede ver que está compartido por ocho celdas unidad. **(b)** Las esferas compartidas de una celda unidad centrada en el cuerpo. **(c)** Las esferas compartidas de una celda unidad centrada en las caras. **(d)** Las esferas compartidas de una celda unidad cúbica simple. Las esferas que se muestran aquí son átomos idénticos; el color solo se utiliza para resaltar.









▲ Formas de compartir las esferas entre dos o más celdas unidad. Para una esfera en el centro de la celda unidad, no hay compartición; en una cara, 1/2 de la esfera está un una celda unidad; en una arista, solo 1/4 de la esfera está en la celda unidad y en un vértice, solo 1/8 de esfera está en la celda unidad.

Aunque se utilizan nueve átomos para describir la celda unidad bcc, sería erróneo concluir que la celda unidad consta de nueve átomos. Como se muestra en la Figura 12.42(a), solo el átomo central pertenece *completamente* a la celda unidad bcc. Los otros átomos están compartidos con otras celdas unidad. Los átomos de los vértices están compartidos entre ocho celdas unidad adyacentes. Solamente un octavo de cada átomo de los vértices pertenece por completo a una celda unidad determinada (*véase* la Figura 12.42b). Por lo tanto, los ocho átomos de los vértices contribuyen colectivamente al equivalente de *un* átomo a la celda unidad. Entonces, el número total de átomos en una celda unidad bcc es *dos* [esto es, $1 + (8 \times \frac{1}{8})$]. Para la celda unidad hcp de la Figura 12.41, se llega también a *dos* átomos por celda unidad si se utiliza el procedimiento de cálculo correcto. Los átomos de los vértices se contabilizan como $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo y el átomo central pertenece completamente a la celda unidad. En la celda unidad fcc, los átomos de los vértices se contabilizan como $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo, y los de los centros de las caras como $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ átomos. La celda unidad fcc contiene *cuatro* átomos (*véase* la Figura 12.42c). La celda unidad cúbica simple contiene solo un átomo por celda unidad (*véase* la Figura 12.42d).

12.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo calcular el volumen de los huecos en una estructura?

Para ilustrar esto, considere la estructura bcc. La razón del volumen ocupado y el volumen de la celda unidad es

$$f_v = \frac{\text{volumen de esferas en la celda unidad}}{\text{volumen de la celda unidad}}$$

Si el radio del átomo es r, el volumen de la esfera es $(4/3)\pi r^3$, y por la construcción mostrada en la Figura 12.45, la arista del cubo l es $r(4/3)\sqrt{3}$. Basándonos en dos esferas completas en la celda unidad, tenemos

$$f_v = \frac{2 \times (4/3)\pi r^3}{[r(4/\sqrt{3})]^3} = 0{,}6802$$

Así, el 68,02 por ciento de la celda unidad está ocupado y el 31,98 por ciento está vacío. Observe también que este porcentaje de espacio vacío es el mismo independientemente del radio de la esfera.

Difracción de rayos X

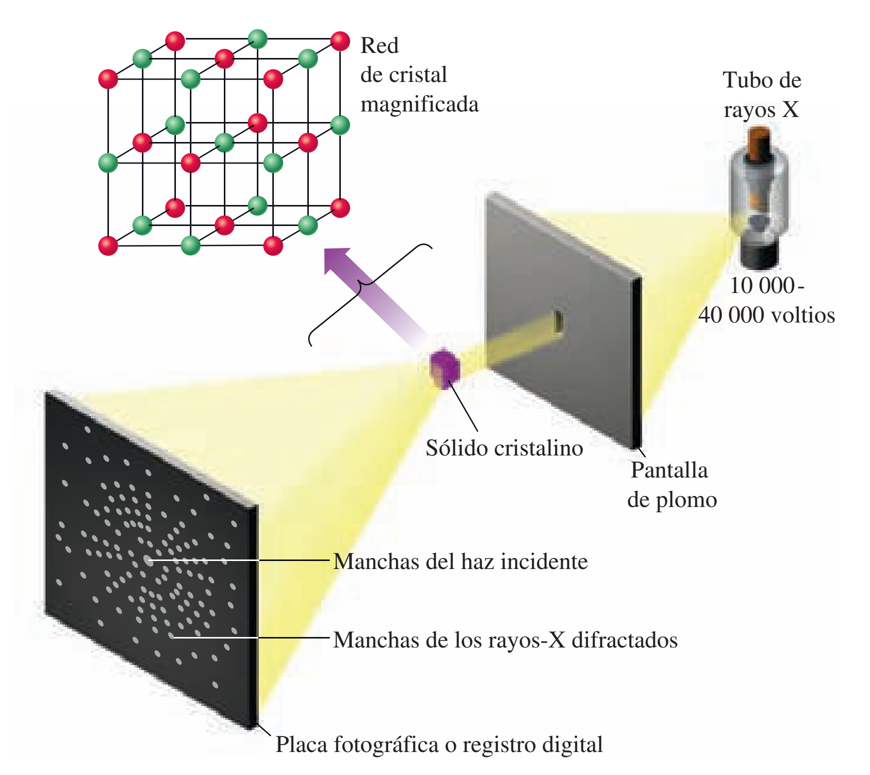
Se pueden observar objetos macroscópicos utilizando luz visible y nuestros propios ojos. Para «ver» cómo están ordenados los átomos, iones o moléculas en un cristal, se necesita luz de longitud de onda mucho más corta. Cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos, los rayos X interaccionan con los electrones de los átomos y el haz original se dispersa en todas las direcciones. El patrón de esta radiación dispersada está relacionado con la distribución de la carga electrónica en los átomos y/o moléculas. Los rayos X dispersados pueden producir un patrón visible, como en una película fotográfica. Después se deducirá la estructura microscópica de la sustancia a partir del patrón visible. El éxito que se logra al hacer deducciones depende de la cantidad de radiación dispersada que se recoge, esto es, de la cantidad de «información» recogida. La eficacia del método de difracción de rayos X ha aumentado enormemente por la utilización de ordenadores de alta velocidad para procesar enormes cantidades de datos de rayos X.

◀ El método de difracción de rayos X fue establecido por Max von Laue (Premio Nobel, 1914), pero fue desarrollado después por los Bragg. William Lawrence Bragg tenía solo 25 años cuando él y su padre, William Henry Bragg, ganaron el premio Nobel en 1915.

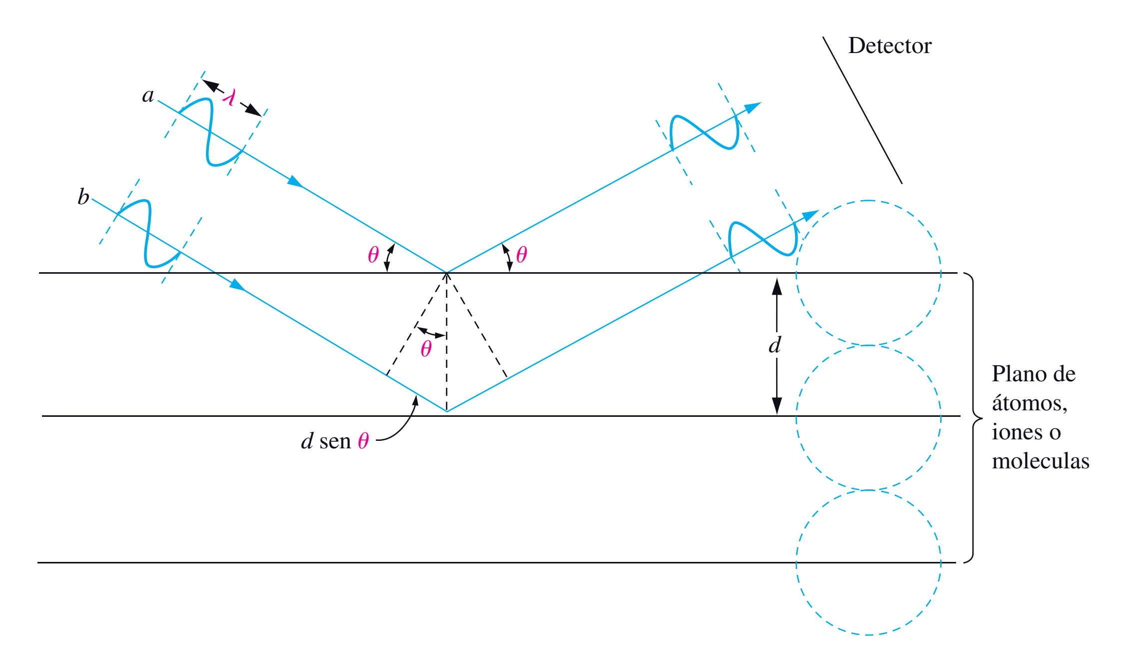
La Figura 12.43 sugiere un método de dispersión de rayos X por un cristal. Los datos de rayos X pueden explicarse mediante un análisis geométrico propuesto por W. H. Bragg y W. L. Bragg en 1912 e ilustrado en la Figura 12.44. Esta figura muestra dos rayos de un haz monocromático, (de una sola longitud de onda), de rayos X, etiquetados como *a* y *b*. La onda *a* es difractada o dispersada por un plano de átomos o iones en un cristal y la onda *b* por el siguiente plano inferior. La onda *b* atraviesa una distancia mayor que la onda *a*. La distancia adicional es 2*d* sen *θ*. La intensidad de la radiación dispersada será máxima si las ondas *a* y *b* se refuerzan entre sí, es decir, si sus crestas y valles coinciden. Para satisfacer este requisito, la distancia adicional recorrida por la onda *b* debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \qquad \textbf{(12.5)}$$

A partir de la medida del ángulo θ que produce la intensidad máxima para los rayos X dispersados, junto con la longitud de onda (λ) de los rayos X, se puede calcular el



▲ FIGURA 12.43
Difracción de rayos-X por un cristal
En la difracción por rayos X, la dispersión se produce normalmente por no más de 20 planos de profundidad. El tamaño del monocristal tiene que tener suficiente superficie disponible para la difracción, ya que la difracción está dominada por unos pocos planos superficiales.



▲ FIGURA 12.44
Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos-X
Los dos triángulos señalados por líneas discontinuas son idénticos. La hipotenusa de ambos triángulos es igual a la distancia interatómica, *d*. Así, el lado opuesto al ángulo θ tiene una longitud igual a d *sen* θ. La diferencia de recorrido entre la onda *b* y la onda *a* es la distancia de $2d$ *sen* θ.

espaciado (d) entre los planos atómicos. Con orientaciones diferentes del cristal se pueden determinar los espaciados atómicos y las densidades electrónicas para diferentes direcciones a través del cristal, en una palabra, la estructura del cristal.

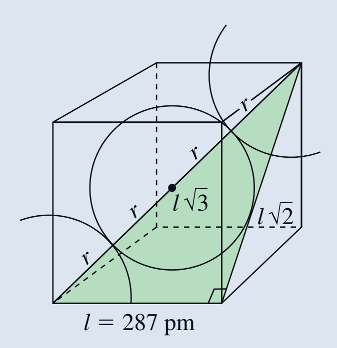
Una vez que se conoce la estructura del cristal, pueden determinarse mediante cálculo otras propiedades. En el Ejemplo 12.9 se calcula un radio metálico, y en el Ejemplo 12.10

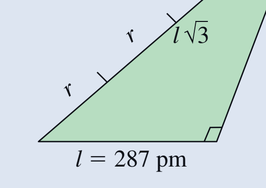
EJEMPLO 12.9 Utilización de los datos de rayos X para determinar un radio atómico

A temperatura ambiente, el hierro cristaliza en una estructura bcc. Mediante difracción de rayos X, la arista de la celda cúbica correspondiente a la Figura 12.45 resulta ser 287 pm. ¿Cuál es el radio de un átomo de hierro?

Planteamiento

Con una celda unidad bcc hay asociados nueve átomos. Hay un átomo situado en cada uno de los ocho vértices del cubo y otro en el centro. Los tres átomos situados a lo largo de una diagonal del cubo están en contacto. La longitud de la diagonal del cubo, la distancia desde el vértice superior derecho más alejado al vértice inferior izquierdo más cercano, es cuatro veces el radio atómico. Pero en la Figura 12.45 se muestra también que la diagonal de un cubo es igual a $\sqrt{3} \times l$. La longitud de una arista, l, es la que se da como dato.

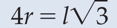




▲ FIGURA 12.45
Determinación del radio atómico del hierro. Ilustración del Ejemplo 12.9
El triángulo rectángulo debe cumplir el teorema de Pitágoras $a^2 + b^2 = c^2$. Es decir, siendo l la arista del cubo $(l)^2 + (l\sqrt{2})^2 = (l\sqrt{3})^2$, o $(l)^2 + 2(l)^2 = 3(l)^2$.

Resolución

Expresando la longitud de la diagonal del cubo, en función del radio atómico, e igualando a la expresión, tenemos,



$$4r = l\sqrt{3}$$

Que se utiliza para obtener el radio atómico de un átomo de hierro:

$$r = \frac{\sqrt{3} \times 287\ \text{pm}}{4} = \frac{1{,}732 \times 287\ \text{pm}}{4} = 124\ \text{pm}$$

Conclusión

Vemos que es importante conocer la ordenación atómica de cada celda unidad básica y conocer los átomos en los vértices que están compartidos entre celdas unidad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El potasio cristaliza en la estructura bcc. ¿Cuál es la longitud de la celda unidad en esta estructura? Utilice el radio metálico del potasio dado en la Figura 9.9.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El aluminio cristaliza en una estructura fcc. Dado que el radio atómico del Al es 143,1 pm, ¿cuál es el volumen de una celda unidad?

se estima la densidad de un sólido cristalino. Para ambos cálculos se necesita diseñar, o visualizar de alguna forma, una celda unidad del cristal. En particular, es necesario ver los átomos que están en contacto directo.

EJEMPLO 12.10 Relación entre la densidad y los datos de la estructura cristalina

Utilice los datos del Ejemplo 12.9 junto con la masa molar del Fe y la constante de Avogadro, para calcular la densidad del hierro.

Planteamiento

Para calcular la densidad necesitamos la masa de la celda unidad, en gramos, y su volumen en cm^3. A partir de la Tabla 12.6 se deduce que hay *dos* átomos de Fe por celda unidad bcc, que podemos utilizar para calcular la masa de la celda unidad. En el Ejemplo 12.9 se vio que la longitud de una celda unidad es $l = 287\ \text{pm} = 287 \times 10^{-12}\ \text{m} = 2{,}87 \times 10^{-8}\ \text{cm}$, que podemos utilizar para encontrar la densidad del hierro.

Resolución

Se necesita la masa de esos dos átomos, y la clave para conseguir esto es un factor de conversión basado en que 1 mol de Fe $= 6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Fe $= 55{,}85$ g de Fe.

$$m = 2\ \text{átomos Fe} \times \frac{55{,}85\ \text{g Fe}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos Fe}} = 1{,}855 \times 10^{-22}\ \text{g Fe}$$

El volumen de la celda unidad es $V = l^3 = (2{,}87 \times 10^{-8})^3\ \text{cm}^3$. La densidad es la razón de masa a volumen.

$$\text{densidad de Fe} = \frac{m}{V} = \frac{1{,}855 \times 10^{-22}\ \text{g Fe}}{2{,}36 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 7{,}86\ \text{g Fe cm}^{-3}$$

Conclusión

La utilización de los datos de la estructura del cristal es otra forma de determinar la densidad de los materiales. Este método es especialmente útil cuando estudiamos nuevos compuestos o materiales de los que tenemos muy poca cantidad. El tipo de celda unidad de un metal puede deducirse a partir de la densidad experimental y la longitud de la arista determinada experimentalmente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice el resultado del Ejemplo práctico 12.9A, junto con la masa molar del K y la constante de Avogadro, para calcular la densidad del potasio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice el resultado del Ejemplo práctico 12.9B, junto con la masa molar del Al y su densidad, 2,6984 g cm^{-3}, para estimar la constante de Avogadro, N_A.

(*Sugerencia:* a partir del volumen de una celda unidad y de la densidad del Al se puede determinar la masa de la celda unidad. Conociendo el número de átomos de Al en la celda unidad fcc, se puede determinar la masa por átomo de Al.)

12.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Suponga que se observa una difracción de primer orden con un ángulo θ para un determinado plano de átomos utilizando rayos X de longitud de onda λ. Para observar una difracción de segundo orden con el mismo plano de átomos y el mismo ángulo θ, la longitud de onda de los rayos X debe ser múltiplo de λ. ¿Cuál es ese múltiplo?

RECUERDE

que los cationes casi siempre tienen radios menores que los aniones. Esto se estudió en el Capítulo 9.

Estructuras cristalinas iónicas

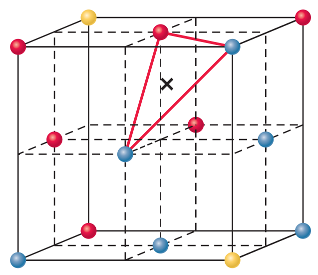
Si se intenta aplicar el modelo de empaquetamiento de esferas a un cristal iónico, nos encontramos con dos complicaciones: (1) algunos de los iones están cargados positivamente y otros están cargados negativamente, y (2) los cationes y los aniones tienen tamaños diferentes. Sin embargo, lo que se puede esperar es que los iones de carga opuesta se encontrarán muy próximos y en general, se piensa que están en contacto. Los iones con cargas de igual signo, debido a las repulsiones mutuas, no están en contacto directo. Puede considerarse que algunos cristales iónicos poseen una ordenación bastante compacta de iones de un cierto tipo con huecos ocupados por iones de carga opuesta. Los tamaños relativos de los cationes y aniones son importantes para establecer un tipo de empaquetamiento particular.

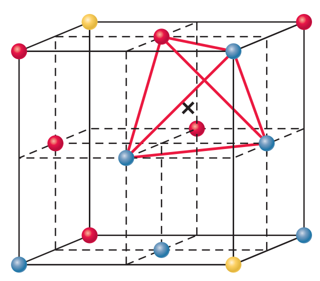
Una ordenación que adoptan con frecuencia los sólidos iónicos binarios es el empaquetamiento cúbico centrado en las caras. Muy a menudo, uno de los iones, normalmente el anión, adopta la estructura cúbica centrada en las caras mientras que el catión ocupa uno de los huecos entre las esferas empaquetadas. Los tres tipos de huecos de la estructura de empaquetamiento compacto cúbico, trigonal, tetraédrico y octaédrico, se muestran en la Figura 12.46. El tamaño de los huecos está relacionado con el radio, R, de los aniones de la estructura. La Figura 12.47 muestra la sección de un hueco octaédrico. El radio del catión, r, que puede ajustarse exactamente en el hueco puede obtenerse con el teorema de Pitágoras, que es,

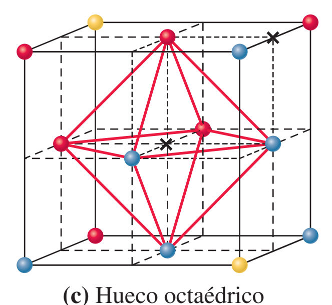
$$(2R)^2 + (2R)^2 = (2R + 2r)^2$$
$$2\sqrt{2}R = 2R + 2r$$
$$(2\sqrt{2} - 2)R = 2r$$
$$(\sqrt{2} - 1)R = r$$
$$r = 0{,}414\,R$$

Para los huecos tetraédricos y triangulares pueden utilizarse cálculos semejantes, para los que $r = 0{,}225\,R$ y $r = 0{,}155\,R$, respectivamente. Estos cálculos muestran que en la estructura de empaquetamiento cúbico compacto, el hueco octaédrico es mayor que el hueco tetraédrico.

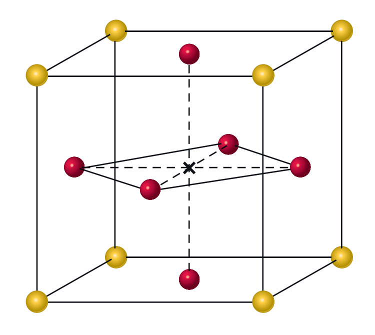
Otra ordenación adoptada en los sólidos iónicos binarios es la ordenación cúbica simple. La ordenación cúbica simple no es una estructura de empaquetamiento compacto y tiene huecos mayores que la ordenación de empaquetamiento compacto cúbico. La estructura cúbica simple tiene un hueco cúbico en el centro de la celda unidad. El tamaño del hueco cúbico es $r = 0{,}732\,R$; de las celdas unidad cúbicas consideradas aquí, este es el hueco mayor.

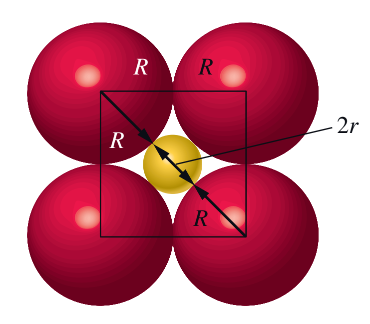

(a) Hueco triangular


(b) Hueco tetraédrico


(c) Hueco octaédrico

▲ FIGURA 12.46
Huecos en una celda unidad centrada en las caras
(a) El hueco triangular se forma por dos esferas centradas en las caras y una esfera en un vértice. **(b)** El hueco tetraédrico se forma por tres esferas centradas en las caras y una esfera en un vértice. **(c)** El hueco octaédrico se forma por las seis esferas centradas en las caras en el cubo.





▲ FIGURA 12.47
Corte de un hueco octaédrico

¿Qué hueco ocupa el catión en una ordenación empaquetada de aniones? El catión ocupa un hueco que maximice las atracciones entre el catión y anión, y minimice las repulsiones entre los aniones. Esto puede hacerse acomodando los cationes en huecos que son ligeramente más pequeños que el tamaño real del ion. Esto empuja ligeramente a los aniones de la ordenación de empaquetamiento compacto reduciendo las repulsiones; mientras el anión y catión estén en contacto, las atracciones se maximizan. Por tanto, si un catión va a ocupar un hueco tetraédrico, el ion sería mayor que el hueco tetraédrico pero menor que hueco octaédrico; es decir,

$$0{,}225\,R_{\text{anión}} < r_{\text{catión}} < 0{,}414\,R_{\text{anión}}$$

o en términos de la *razón del radio* del catión (r) al anión (R)

$$0{,}225 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0{,}414$$

De forma similar, si un catión va a ocupar un hueco octaédrico, los radios estarán gobernados por la inigualdad de razón de radios

$$0{,}414 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0{,}732$$

donde el límite superior de la inigualdad corresponde al hueco en una red cúbica simple. Cuando el catión es demasiado grande, es decir, mayor de 0,732 R, se espera que la estructura adoptada por los aniones sea cúbica simple de forma que el catión se acomode en el hueco cúbico de la red.

Resumiendo, si

$0{,}225 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0{,}414$	hueco tetraédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión
$0{,}414 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0{,}732$	hueco octaédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión
$0{,}732 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}})$	hueco cúbico de ordenación cúbica simple de aniones ocupado por el catión

Los criterios indicados aquí proporcionan un camino útil para racionalizar las estructuras de los sólidos iónicos binarios. Sin embargo, como sucede con todos los modelos simplificados, debemos ser precavidos con las limitaciones del modelo. Al desarrollar los criterios dados, hemos supuesto que no hay más interacciones que las atracciones culómbicas entre los iones. Los criterios fallarán si este no es el caso. Sin embargo encontraremos muy útiles estos criterios.

Al definir una celda unidad de un cristal iónico debe elegirse una celda unidad que

- por translación en tres dimensiones genere el cristal completo
- sea consistente con la fórmula del compuesto
- indique los números de coordinación de los iones

Las celdas unidad del NaCl y CsCl cristalinos se representan en las Figuras 12.48 y 12.49, respectivamente. Se pueden investigar estas estructuras por su consistencia con las fórmulas del compuesto y el tipo de hueco que ocupa el catión.

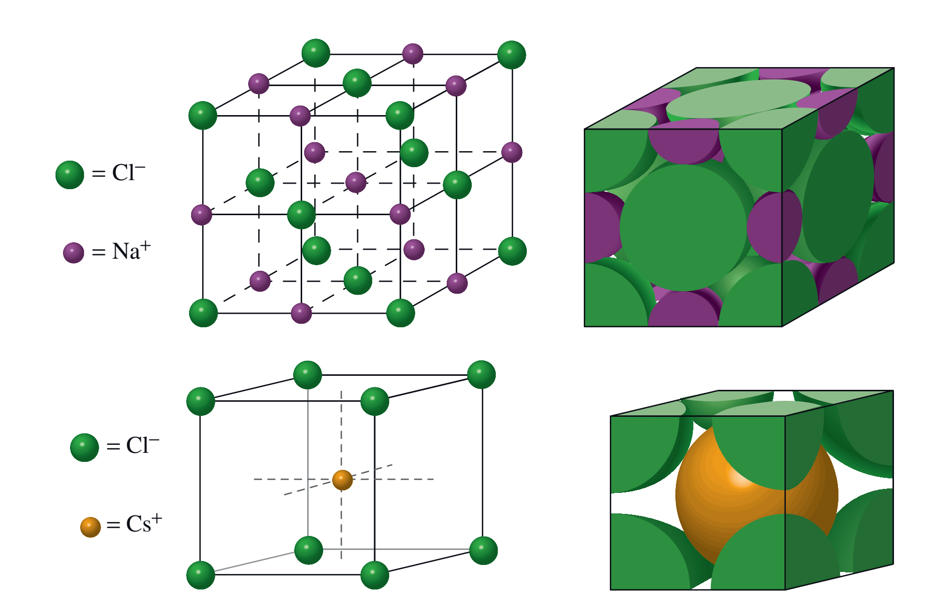
La razón de los radios para el NaCl es

$$\frac{r_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = \frac{99\text{ pm}}{181\text{ pm}} = 0{,}55$$

Se espera que los iones Na^+ ocupen los huecos octaédricos de la ordenación cúbica de empaquetamiento compacto de los iones Cl^-. La celda unidad del cloruro de sodio se muestra en la Figura 12.48. Para establecer la fórmula del compuesto hay que distribuir 27 iones, en la Figura 12.48, entre la celda unidad y sus celdas unidad vecinas. Recuerde que en la Figura 12.42 se indica cómo se hace este reparto. Cada ion Cl^- en un vértice está compartido por *ocho* celdas unidad y cada Cl^- en el centro de una cara es compartido por *dos* celdas unidad. Esto conduce a un número total de iones Cl^- en la celda unidad de $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 1 + 3 = 4$. Hay 2 iones Na^+ en las aristas de la celda unidad, y cada

RECUERDE

que una ordenación cúbica de empaquetamiento compacto de esferas produce una celda unidad cúbica centrada en las caras.



▶ FIGURA 12.48
La celda unidad del cloruro de sodio
Para mayor claridad, solamente se muestran los centros de los iones. Los iones con carga opuesta están realmente en contacto. Podemos pensar en esta estructura como una red fcc de iones Cl^-, con iones Na^+ llenando los huecos octaédricos.

▶ FIGURA 12.49
La celda unidad del cloruro de cesio
El ion Cs^+ está en el centro del cubo con los iones Cl^- en los vértices. En realidad todos los iones Cl^- están en contacto con el ion Cs^+. Una celda unidad alternativa tiene Cl^- en el centro y Cs^+ en los vértices.

arista es compartida por *cuatro* celdas unidad. El ion Na^+ en el centro de la celda pertenece por completo a esa celda. Así, el número total de iones Na^+ en una celda unidad es $(12 \times \frac{1}{4}) + (1 \times 1) = 3 + 1 = 4$. La celda unidad tiene el equivalente 4 iones Na^+ y 4 Cl^-. La razón de Na^+ a Cl^- es 4 : 4 = 1:1, correspondiente a la fórmula NaCl.

Para establecer el número de coordinación en un cristal iónico, cuente el número de iones vecinos más cercanos de carga opuesta a cualquier ion en el cristal. En el NaCl cada ion Na^+ está rodeado por *seis* iones Cl^-. Los números de coordinación de Na^+ y Cl^- son *seis*. En contraposición, los números de coordinación de Cs^+ y Cl^- en la Figura 12.49 son *ocho*. La diferencia entre las estructuras de CsCl y NaCl pueden justificarse en función de la razón de radios para el compuesto.

$$\frac{r_{Cs^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{169 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0{,}934$$

EJEMPLO 12.11 Relación entre los radios iónicos y las dimensiones de la celda unidad de un cristal iónico

Los radios iónicos del Na^+ y Cl^- en el NaCl son 99 y 181 pm, respectivamente. ¿Cuál es la longitud de la celda unidad del NaCl?

Planteamiento

De nuevo la clave para resolver este problema se encuentra en las relaciones geométricas de la celda unidad. A lo largo de la arista de la celda unidad (*véase* la Figura 12.48) se encuentran en contacto dos iones Cl^- con un ion Na^+. La longitud de la arista es igual al radio de un Cl^- más el diámetro del Na^+, más el radio de otro Cl^-.

Resolución

La solución es,

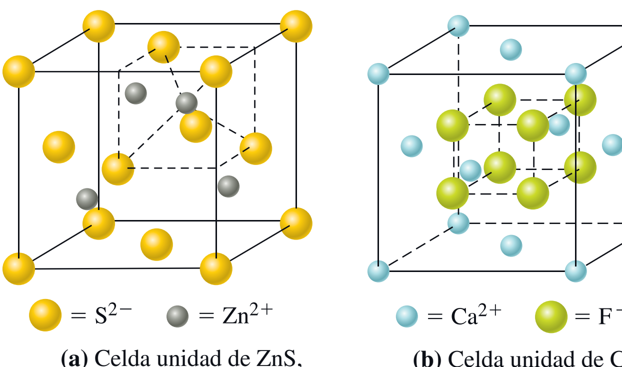
$$\begin{aligned} \text{Longitud} &= (r_{Cl^-}) + (r_{Na^+}) + (r_{Na^+}) + (r_{Cl^-}) \\ &= 2(r_{Na^+}) + 2(r_{Cl^-}) \\ &= (2 \times 99) + (2 \times 181) = 560 \text{ pm} \end{aligned}$$

Conclusión

Como ya hemos visto, necesitamos recordar la ordenación de los átomos de la celda unidad para determinar sus relaciones geométricas.

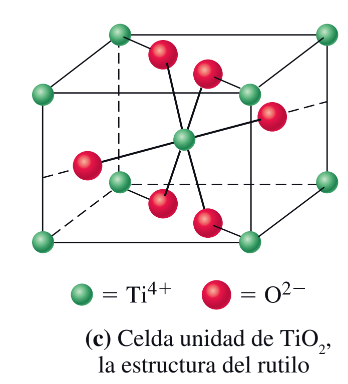
EJEMPLO PRÁCTICO A: El radio iónico del Cs^+ es 167 pm. Utilice la Figura 12.49 y la información de los Ejemplos 12.9 y 12.11 para determinar la longitud de la celda unidad del CsCl.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la longitud de la celda unidad del NaCl obtenida en el Ejemplo 12.11, junto con la masa molar del NaCl y la constante de Avogadro, para estimar la densidad del NaCl.



(a) Celda unidad de ZnS, la estructura de la blenda de cinc

(b) Celda unidad de CaF_2, la estructura de la fluorita



(c) Celda unidad de TiO_2, la estructura del rutilo

◀ FIGURA 12.50
Algunas celdas unidad más complejas

A partir de la razón de radios en las desigualdades dadas anteriomente, se deduce que el ion Cs^+ ocupará un hueco cúbico en una red cúbica simple de iones Cl^-. Esta celda unidad está de acuerdo con la razón uno a uno de iones Cs^+ a Cl^- puesto que hay un Cs^+ en el centro de la celda unidad y $8 \times (\frac{1}{8})$ Cl^- iones en los vértices.

Los compuestos iónicos del tipo $M^{2+}X^{2-}$ (por ejemplo, MgO, BaS, CaO) pueden formar cristales del tipo del NaCl. Sin embargo, si el catión es suficientemente pequeño, como en el caso del Zn^{2+}, puede ocupar los huecos tetraédricos. La razón de radios para el ZnS es 0,35; de forma que para satisfacer la estequiometría solamente la mitad de los huecos tetraédricos (hay 8), están ocupados y corresponden a los cuatro S^{2-} que forman la ordenación cúbica centrada en las caras (*véase* la Figura 12.50a). Para las sustancias con las fórmulas MX_2 o M_2X, las estructuras del cristal son más complejas. Como los cationes y aniones se encuentran en número diferente, los cristales tienen *dos* números de coordinación, uno del catión y otro del anión.

En el Ca_2F (estructura de fluorita) hay dos veces más iones fluoruro que iones calcio (*véase* la Figura 12.50b). El número de coordinación del Ca^{2+} es *ocho* y el del F^- *cuatro*. La forma más fácil de ver esto es mirando el ion Ca^{2+} del centro de una cara. Los vecinos más próximos dentro de la celda unidad son cuatro iones F^-. Además, los cuatro iones F^- en la siguiente celda unidad, la que comparte el ion Ca^{2+} centrado en la cara, son también vecinos más próximos. Esto da un número de coordinación de ocho para el Ca^{2+}. Cada uno de los iones F^- tiene como vecinos más próximos un ion Ca^{2+} en el vértice y tres iones Ca^{2+} centrados en las caras, dando un número de coordinación de cuatro. En el TiO_2 (estructura de rutilo, Figura 12.50c), el Ti^{4+} tiene un número de coordinación de *seis* y el O^{2-}, *tres*. En esta estructura, dos de los iones O^{2-} están en el interior de la celda, dos en la cara superior, y dos en la cara inferior de la celda. Los iones Ti^{4+} están en los vértices y el centro de la celda.

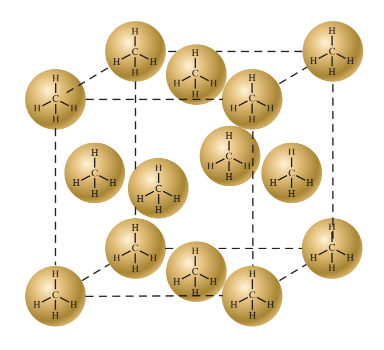
12.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El fullereno C_{60} cristaliza con una ordenación cúbica centrada en las caras. Si los átomos de potasio llenan todos los huecos tetraédricos y octaédricos, ¿cuál es la fórmula del tetraedro resultante?

TABLA 12.8 Características de los sólidos cristalinos

Tipos	Partículas estructurales	Fuerzas mayoritarias[a]	Propiedades características	Ejemplos
Metálico	Cationes y electrones deslocalizados	Enlaces metálicos	La dureza varía desde blando a muy duro; el punto de fusión varía desde bajo hasta muy alto; lustrosos; dúctiles; maleables; muy buenos conductores del calor y la electricidad	Na, Mg, Al, Fe, Sn, Cu, Ag, W
Iónico	Cationes y aniones	Atracciones electrostáticas	Duros; puntos de fusión desde moderados a muy altos; No conductores en estado sólido pero buenos conductores en estado líquido; muchos son solubles en disolventes polares como el agua	NaCl, MgO, $NaNO_3$
Red covalente	Átomos	Enlaces covalentes	La mayor parte son muy duros y se subliman o funden a temperaturas muy altas; la mayor parte no son conductores de la electricidad	C(diamante), C(grafito), SIC, AlN, SiO_2
Molecular *No polar*	Átomos o moléculas no polares	Fuerzas de dispersión	Blandos; puntos de fusión de extremadamente bajos a moderados (dependiendo de la masa molar); se subliman en algunos casos; solubles en algunos disolventes no polares	He, Ar, H_2, CO_2, CCl_4, CH_4, I_2
Polar	Moléculas polares	Fuerzas de dispersión y atracciones dipolo-dipolo	Puntos de fusión de bajos a moderados; solubles en algunos disolventes polares y no polares	$(CH_3)_2O$, $CHCl_3$, HCl
Enlace de hidrógeno	Moléculas con H enlazado a N, O o F	Enlaces de hidrógeno	Puntos de fusión de bajos a moderados; solubles en algunos disolventes con enlaces de hidrógeno y en algunos disolventes polares	H_2O, NH_3

[a] Generalmente, contribuye más de un tipo de fuerzas. Solo se han indicado las fuerzas que más contribuyen en cada caso.



▲ **Un esquema de la celda unidad del metano**
La celda unidad del metano es una ordenación cúbica centrada en las caras de moléculas de CH_4. En el diagrama, las esferas que contienen las moléculas de metano son para resaltar la ordenación fcc de las moléculas.

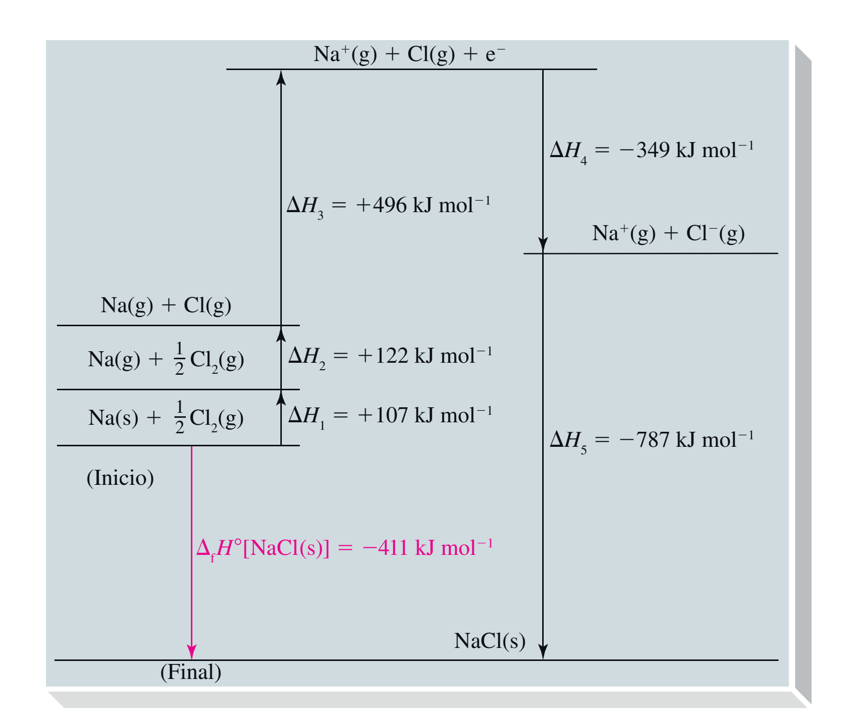
Resumen de tipos de sólidos cristalinos

En esta sección se ha insistido en las estructuras cristalinas formadas por átomos metálicos y por iones. Pero las partículas estructurales de los sólidos cristalinos pueden ser átomos, iones o moléculas. Para describir la estructura de un cristal que tiene moléculas como unidades estructurales, piense en el metano sólido, CH_4. La estructura del cristal es fcc, que significa que la celda unidad tiene una molécula CH_4 en cada vértice y en el centro de cada cara. Cada molécula CH_4 ocupa un volumen equivalente a una esfera con un radio de 228 pm. Las sustancias con estructuras fcc son relativamente poco frecuentes. La mayor parte de las moléculas complejas adoptan celdas unidad menos simétricas, pero una discusión más profunda de este tema supera el objetivo de este texto.

La fuerzas intermoleculares que actúan entre las unidades estructurales de un cristal pueden ser enlaces metálicos, atracciones interiónicas, fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o enlaces covalentes. La Tabla 12.8 incluye los tipos básicos de sólidos cristalinos, las fuerzas intermoleculares que existen en cada uno, algunas de sus propiedades características y ejemplos de cada tipo.

12.7 Cambios de energía en la formación de cristales iónicos

El concepto de energía de red, que se introdujo cualitativamente en la Sección 12.5 es más útil cuando se establece en términos cuantitativos. Sin embargo es difícil calcular una energía de red directamente. El problema es que los iones con carga opuesta se atraen entre sí y los de la misma carga se repelen y estas interacciones deben considerarse al mismo tiempo. La energía de red, más frecuentemente se determina de forma *indirecta* mediante una aplicación de la ley de Hess, conocida como el ciclo de Born-Fajans-Haber, denominada así por sus autores Max Born, Kasimir Fajans y Fritz Haber. La



◀ FIGURA 12.51
Diagrama entálpico para la formación de un cristal iónico
Aquí se muestra una secuencia en cinco etapas para la formación de un mol de NaCl(s) a partir de sus elementos en sus estados estándar. La suma de las cinco variaciones de entalpía da $\Delta_f H°$[NaCl(s)]. La reacción equivalente en una etapa para la formación de NaCl(s) directamente a partir de Na(s) y Cl_2(g) se muestra en color. (La flechas verticales que representan los valores de ΔH no están a escala).

clave del método es diseñar una secuencia de etapas en las que se conozcan todas las variaciones de entalpía menos una, la etapa en la que se forma la red del cristal a partir de iones gaseosos.

La Figura 12.51 ilustra este método para calcular la energía de red del NaCl en cinco etapas:

◀ El NaCl tiene una energía de red de aproximadamente $\frac{1}{4}$ la de MgO. Esto es debido a que la atracción culómbica entre los iones es proporcional a (−1)(+1) en el primero y a (−2)(+2) en el último.

1. Sublimación de un mol de Na sólido.
2. Disociación de 0,5 mol de Cl_2(g) en 1 mol de Cl(g).
3. Ionización de un mol de Na(g) a Na^+(g).
4. Conversión de un mol de Cl (g) a Cl^- (g).
5. Reacción entre Na^+(g) y Cl^- (g) para formar un mol de NaCl(s).

En estas cinco etapas el cambio neto es el mismo que en la reacción en la que se forma NaCl(s) a partir de sus elementos en sus estados estándar, es decir, $\Delta H_{neta} = \Delta_f H°$[NaCl(s)]. En el Apéndice D se puede ver que $\Delta_f H°$[NaCl(s)] = −411 kJ mol^{-1}. Así, en el siguiente esquema, la energía de red del NaCl es la única magnitud desconocida.

1. $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$ $\quad \Delta H_1 = \Delta H_{\text{sublimación}} = +107 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. $\frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Cl(g)}$ $\quad \Delta H_2 = \frac{1}{2}\text{Cl—Cl energía de enlace} = +122 \text{ kJ mol}^{-1}$

3. $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+\text{(g)} + e^-$ $\quad \Delta H_3 = 1^a \text{ energía de ioniz.} = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. $\text{Cl(g)} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-\text{(g)}$ $\quad \Delta H_4 = \text{afinidad electrónica de Cl} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. $\text{Na}^+\text{(g)} + \text{Cl}^-\text{(g)} \longrightarrow \text{NaCl(s)}$ $\quad \Delta H_5 = \text{energía de red del NaCl} = ?$

neta: $$\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{NaCl(s)}$$

$$\Delta H_{\text{neta}} = -411 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$
$$-411 \text{ kJ mol}^{-1} = 107 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + \Delta H_5$$
$$\Delta H_5 = \text{energía de red} = (-411 - 107 - 122 - 496 + 349) \text{ kJ} = -787 \text{ kJ mol}^{-1}$$

◀ Un convenio utilizado habitualmente define la energía de red en términos de la ruptura del cristal en lugar de su formación. Por convenio, todas las energías de red son positivas y ΔH_5 = − (energía de red).

Una forma de utilizar el concepto de energía de red es para hacer predicciones sobre la posibilidad de sintetizar compuestos iónicos. En el Ejemplo 12.12 se predice la viabilidad de obtener el compuesto MgCl(s) evaluando su entalpía de formación.

EJEMPLO 12.12 Relación entre la entalpía de formación, energía de red y otras magnitudes energéticas

Con los siguientes datos, calcule $\Delta_f H°$ por mol de MgCl(s): entalpía de sublimación de 1 mol de Mg(s): +146 kJ mol^{-1}; entalpía de disociación de 1/2 mol de Cl_2(g): +122 kJ mol^{-1}; primera energía de ionización de 1 mol de Mg(g): +738 kJ mol^{-1}; afinidad electrónica de 1 mol de Cl(g): −349 kJ mol^{-1}; energía de red de 1 mol de MgCl(s): −676 kJ mol^{-1}.

Planteamiento

Empezamos dibujando un diagrama de entalpías para la formación de un sólido iónico, MgCl(s). En el diagrama vemos que se conoce la energía de red (ΔH_5) y el valor desconocido es (ΔH_{neta}), que es la entalpía de formación del MgCl(s).

Resolución

Las diferentes reacciones implicadas son:

$$\begin{aligned}
\text{Mg(s)} &\longrightarrow \text{Mg(g)} & \Delta H_1 &= +146 \text{ kJ mol}^{-1} \\
\frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} &\longrightarrow \text{Cl(g)} & \Delta H_2 &= +122 \text{ kJ mol}^{-1} \\
\text{Mg(g)} &\longrightarrow \text{Mg}^+\text{(g)} + e^- & \Delta H_3 &= +738 \text{ kJ mol}^{-1} \\
\text{Cl(g)} + e^- &\longrightarrow \text{Cl}^-\text{(g)} & \Delta H_4 &= -349 \text{ kJ mol}^{-1} \\
\text{Mg}^+\text{(g)} + \text{Cl}^-\text{(g)} &\longrightarrow \text{MgCl(s)} & \Delta H_5 &= -676 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\textit{neta}: \quad \text{Mg(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{MgCl(s)}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_{neta} &= \Delta_f H°[\text{MgCl(s)}] = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\
&= 146 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 738 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - 676 \text{ kJ} = -19 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Conclusión

Estos tipos de problemas son otra forma de la Ley de Hess. El diagrama de entalpías es solo una forma de escribir las ecuaciones correctamente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La entalpía de sublimación del cesio es 78,2 kJ mol^{-1} y $\Delta_f H°$[CsCl(s)] = −442,8 kJ mol^{-1}. Utilice estos valores, junto con otros datos en el texto para calcular la energía de red del CsCl(s).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Dados los siguientes datos, junto con los datos incluidos en el Ejemplo 12.12, calcule $\Delta_f H°$ por mol de $CaCl_2$(s); entalpía de sublimación de Ca(s), +178,2 kJ mol^{-1}; primera energía de ionización de Ca(g): +590 kJ mol^{-1}; segunda energía de ionización de Ca(g): +1145 kJ mol^{-1}; energía de red del $CaCl_2$(s): −2223 kJ mol^{-1}.

El Ejemplo 12.12 sugiere que se puede obtener MgCl(s) como un compuesto estable, tiene una entalpía de formación ligeramente negativa. ¿Por qué hemos estado escribiendo $MgCl_2$ en lugar de MgCl? Se puede pensar que debido a que el MgCl tiene una razón Mg/Cl de 1:1 y el $MgCl_2$ tiene una razón de 1:2, se debería formar el MgCl si el Mg(s) reacciona con una cantidad limitada de Cl_2(g). Pero este no es el caso. No importa la cantidad de Cl_2(g) disponible, el único compuesto que se forma es $MgCl_2$. Para comprender esto, repita el cálculo del Ejemplo 12.12 para la formación de $MgCl_2$(s) y obtendrá una entalpía de formación que es mucho más negativa que la del MgCl(s) (*véase* el Ejercicio 87). Aunque la energía necesaria para obtener Mg^{2+} es mayor que para obtener Mg^+, la energía de red es mucho mayor para $MgCl_2$(s) que para MgCl(s). Esto es debido a que los iones de Mg^{2+}, *doblemente* cargados ejercen una fuerza mucho mayor sobre los iones Cl^- que los iones Mg^+, con una *sóla* carga. La reacción entre los átomos de Mg y Cl no se detiene en MgCl sino que continúa hasta el compuesto más estable $MgCl_2$.

¿Es estable el compuesto $NaCl_2$? Aquí la respuesta es no. El compuesto $NaCl_2$ no tiene una energía de red adicional respecto a la de NaCl suficiente para compensar la segunda energía de disociación del sodio que es muy alta (*véase* el Ejercicio 114).

www.masteringchemistry.com

El acrónimo LCD para los cristales líquidos, necesita poca introducción. Utilizar la palabra líquido para cristales parece una contradicción, según el contenido de este capítulo. Para una discusión sobre las propiedades y aplicaciones de los materiales denominados cristales líquidos, vaya al apartado Atención a… del Capítulo 12, «Cristales Líquidos», en la página web del Mastering Chemistry.

Resumen

12.1 Fuerzas intermoleculares Las fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas se conocen en forma conjunta como fuerzas de **Van der Waals**. Las fuerzas intermoleculares de atracción más habituales son entre dipolos inducidos e instantáneos (**fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**). La magnitud de las fuerzas de dispersión depende de la facilidad con que se producen los desplazamientos de los electrones dentro de las moléculas. Esto causa una descompensación temporal de la distribución de carga electrónica, es decir sobre la **polarizabilidad** de la molécula. En las sustancias polares, también hay fuerzas dipolo-dipolo. Algunas sustancias que contienen hidrógeno, muestran atracciones intermoleculares significativas denominadas **enlaces de hidrógeno**. En estas moléculas hay átomos de H enlazados a átomos muy electronegativos, N, O o F, que son atraídos simultáneamente por otros átomos muy electronegativos en la misma molécula o en diferentes moléculas. El enlace de hidrógeno tiene consecuencias importantes en las propiedades físicas, como los puntos de ebullición (*véase* la Figura 12.5) y es una fuerza intermolecular vital en los sistemas vivos.

12.2 Algunas propiedades de los líquidos La **tensión superficial**, la energía necesaria para extender la superficie de un líquido y la **viscosidad**, la resistencia de un líquido a fluir, son propiedades relacionadas con las fuerzas intermoleculares. Fenómenos habituales como la forma de una gota, la formación de meniscos y la capilaridad dependen de la tensión superficial. En concreto, estos fenómenos están relacionados con el balance entre las **fuerzas de cohesión**, fuerzas intermoleculares entre las moléculas de un líquido, y las **fuerzas adhesivas**, fuerzas intermoleculares entre las moléculas de un líquido y una superficie. La **presión de vapor**, la presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido, es una medida de la volatilidad del líquido que también está relacionada con la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La conversión de un líquido a vapor de denomina **vaporización** o **evaporación**; el proceso inverso se denomina **condensación**. La dependencia de la presión con la temperatura se representa mediante la **curva de presión de vapor** (*véase* la Figura 12.18) y se puede expresar mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron) (*véase* la Ecuación 12.2). Cuando la presión de las moléculas que escapan de la superficie del líquido iguala a la presión ejercida por las moléculas en la atmósfera, se dice que se produce la **ebullición**. El **punto de ebullición normal** es la temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm. El **punto crítico** es la presión y temperatura a la que un líquido y su vapor se hacen indistinguibles (*véase* la Figura 12.22).

12.3 Algunas propiedades de los sólidos Cuando se calientan los sólidos cristalinos, se llega a una temperatura en la que el estado sólido se convierte en líquido, se ha producido la **fusión**. Esta temperatura es el **punto de fusión**. Cuando los líquidos se enfrían, se forma el estado cristalino durante el proceso de **congelación** y la temperatura a la que esto ocurre es el **punto de congelación**. Bajo ciertas condiciones, los sólidos pueden convertirse directamente en vapor por el proceso de **sublimación**. El proceso inverso se llama **deposición**. La sublimación, presión de vapor y punto de fusión se encuentran entre las propiedades afectadas por las fuerzas intermoleculares.

12.4 Diagramas de fases Un **diagrama de fases** (*véanse* las Figuras 12.24 a 12.28) es una representación gráfica de las condiciones en las que existen los sólidos, líquidos y gases (o vapores) como fases simples o como dos o más fases en equilibrio entre sí. Los puntos significativos en un diagrama de fases son el **punto triple**, donde coexisten todas las fases, el punto de fusión, el punto de ebullición y el punto crítico, a partir del cual, es posible un fluido supercrítico. Algunas sustancias pueden existir en diferentes formas de estado sólido; este comportamiento se denomina **polimorfismo** (*véase* la Figura 12.28).

12.5 Sólidos de red covalente y sólidos iónicos En los **sólidos de red covalente**, los enlaces químicos se extienden a través de la estructura cristalina. Para estas sustancias, los enlaces químicos son al mismo tiempo, fuerzas intermoleculares. La **energía de red** es la energía desprendida cuando se juntan iones separados en estado gaseoso para formar un mol de un sólido iónico.

12.6 Estructuras cristalinas Algunas estructuras cristalinas pueden describirse en términos de empaquetamiento de esferas. Dependiendo de la forma en que se empaqueten las esferas, se obtienen diferentes **celdas unidad** (*véase* la Figura 12.37). La celda unidad hexagonal se obtiene con esferas con **empaquetamiento hexagonal compacto (hcp)**; una celda unidad **cúbica centrada en las caras (fcc)** se obtiene con esferas con empaquetamiento compacto cúbico (*véase* las Figuras 12.38 y 12.39). Una celda unidad **cúbica centrada en el cuerpo (bcc)** (*véase* la Figura 12.38) se encuentra en algunos casos cuando las esferas no se empaquetan de forma tan compacta como en las estructuras hcp y fcc. Las dimensiones de la celda unidad se pueden determinar mediante difracción de rayos X y estas dimensiones se pueden utilizar para calcular radios y densidades. Una consideración importante con los cristales iónicos es que los iones no tienen el mismo tamaño ni la misma carga. Los cristales iónicos con frecuencia pueden visualizarse como una ordenación de aniones con los cationes ajustándose en los huecos dentro de la estructura de los aniones.

12.7 Cambios de energía en la formación de cristales iónicos Las energías de red de los cristales iónicos pueden relacionarse con algunas propiedades atómicas y termodinámicas por medio del ciclo de Born-Fajans-Haber (*véase* la Figura 12.51).

Ejemplo de recapitulación

Utilice los datos de la tabla de propiedades físicas de la hidracina, N_2H_4, para calcular la presión parcial del N_2H_4(g) cuando se encuentra en un recipiente lleno con una mezcla en equilibrio de N_2H_4(g) y N_2H_4(l) a 25,0 °C y se enfría a la temperatura de un baño de hielo.

Propiedad	Valor
Punto de congelación	2,0 °C
Punto de ebullición	113,5 °C
Temperatura crítica	380 °C
Presión crítica	145,4 atm
Entalpía de fusión	12,66 kJ mol^{-1}
Capacidad calorífica	98,84 J mol^{-1} $°C^{-1}$
Densidad del líquido a 25,0 °C	1,0036 g mL^{-1}
Presión de vapor a 25,0 °C	14,4 Torr

Planteamiento

A una temperatura por debajo del punto de congelación de 2,0 °C, la hidracina se encuentra como un sólido en equilibrio con su vapor. Estamos buscando la presión de sublimación del N_2H_4(s) en el punto de fusión del hielo, 0 °C. En el punto de congelación de la hidracina, 2,0 °C, coexisten tres fases, líquido, sólido y vapor. Primero debemos determinar la presión de vapor de la hidracina a 2,0 °C. Después, podemos utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron (12.2) para calcular la presión de vapor (sublimación) a 0 °C. Nuestro principal objetivo será identificar los datos necesarios para aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron, tres veces, como se detalla en la solución del problema.

Resolución

Para determinar un valor de $\Delta_{vap}H$ elija los datos de presión de vapor a 25,0 °C para T_1 y P_1 y en el punto de ebullición normal T_2 y P_2, para sustituirlos en la ecuación (12.2).

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{760\ \text{Torr}}{14{,}4\ \text{Torr}} = -\frac{\Delta_{vap}H}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{386{,}7\ \text{K}} - \frac{1}{298{,}2\ \text{K}}\right) = 3{,}967$$

$$\Delta_{vap}H = -\frac{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 3{,}967}{(0{,}002586 - 0{,}003353)\ \text{K}^{-1}} = 4{,}30 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}$$

Vuelva a la ecuación de Clausius-Clapeyron (12.2) utilizando el valor de $\Delta_{vap}H$ que se ha obtenido. Utilice también los datos T_1 y P_1 de la primera ecuación pero ahora con $T_2 = 2{,}0 + 273{,}15 = 275{,}2\ K$ siendo P_2 desconocido.

$$\ln\frac{P_2}{14{,}4} = -\frac{4{,}30 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{275{,}2\ \text{K}} - \frac{1}{298{,}2\ \text{K}}\right)$$

$$= -5{,}17 \times 10^3 \times (2{,}80 \times 10^{-4}) = -1{,}45$$

$$P_2/14{,}4 = e^{-1{,}45} = 0{,}235$$

$$P_2 = 0{,}235 \times 14{,}4 = 3{,}38\ \text{Torr}$$

Ahora tenemos los datos del punto triple para la hidracina. La temperatura del punto triple es 2,0 °C (257,2 K) y la presión del punto triple es 3,38 Torr. Utilizamos estos datos como T_2 y P_2 en la aplicación final de la ecuación (12.2). La temperatura T_1 es 0 °C (273,2 K) y la presión de sublimación desconocida es P_1. El cambio de entalpía necesario en esta ecuación final debe ser la entalpía de sublimación que es

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$$

$$= \left(12{,}66\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) + 4{,}30 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1} = 5{,}57 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}$$

Finalmente, sustituimos estos datos en la ecuación (12.2) y obtenemos P_1, la presión de sublimación de la hidracina a 0 °C.

$$\ln\frac{3{,}38\text{ Torr}}{P_1} = -\frac{5{,}57 \times 10^4\text{ J mol}^{-1}}{8{,}3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{275{,}2} - \frac{1}{273{,}2}\right)\text{K}^{-1}$$

$$\ln\frac{3{,}38\text{ Torr}}{P_1} = -6{,}70 \times 10^3 \times (-2{,}66 \times 10^{-5}) = 0{,}178$$

$$\frac{3{,}38\text{ Torr}}{P_1} = e^{0{,}178} = 1{,}19$$

$$P_1 = \frac{3{,}38\text{ Torr}}{1{,}19} = 2{,}84\text{ Torr}$$

Conclusión

Observe que, comparado con la presión de vapor a 25 °C (14,4 Torr), la presión del punto triple (3,38 Torr) es menor; y la presión de sublimación a 0 °C (2,84 Torr) es todavía menor. Esta es la tendencia esperada para estos tres valores. En las tres situaciones en las que se utiliza la ecuación (12.2), la primera es la más susceptible de error porque la diferencia entre T_2 y T_1 es 89 °C, mientras que en los otros dos casos es 23 °C y 2 °C, respectivamente. Ambos valores, $\Delta_{vap}H$ y $\Delta_{sub}H$ son indudablemente dependientes de la temperatura.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El punto de ebullición normal del isoctano, un componente de la gasolina con un alto índice de octano, es 99,2 °C, y su $\Delta_{vap}H$ es 35,76 kJ mol^{-1}. Como el isoctano y el agua tienen puntos de ebullición casi idénticos, ¿tendrán presiones de vapor casi iguales a temperatura ambiente? Si no es así, ¿cuál espera que sea más volátil? Explíquelo

EJEMPLO PRÁCTICO B: No se puede medir directamente la segunda afinidad electrónica del oxígeno:

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O_2^-(g) \quad AE_2 = ?$$

El ion O_2^- puede existir en estado sólido, donde la gran energía necesaria para su formación es proporcionada por las grandes energías de red de los óxidos iónicos.

(a) Muestre que la AE_2 puede calcularse a partir de la entalpía de formación y la energía de red del MgO(s), la entalpía de sublimación del Mg(s), las energías de ionización del Mg, la energía de enlace del O_2 y la AE_1 del O(g).
(b) La energía de red del MgO es –3925 kJ mol^{-1}. Combine este valor con otros del texto para estimar la AE_2 del oxígeno.

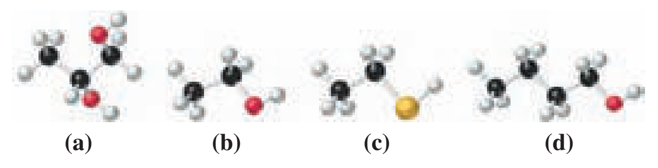
Mastering CHEMISTRY

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Fuerzas intermoleculares

1. Para cada una de las siguientes sustancias, describa la importancia de las fuerzas de dispersión (de London), interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno: **(a)** HCl; **(b)** Br_2; **(c)** ICl; **(d)** HF; **(e)** CH_4.
2. Cuando se sustituye uno de los átomos de H del benceno, C_6H_6, por otro átomo o grupo de átomos, cambia el punto de ebullición. Justifique el orden de los siguientes puntos de ebullición: C_6H_6, 80 °C; C_6H_5Cl, 132 °C; C_6H_5Br, 156 °C; C_6H_5OH, 182 °C.
3. Ordene los líquidos representados por los siguientes modelos moleculares, en orden creciente de viscosidad a 25 °C.



4. Ordene los líquidos representados por los siguientes modelos moleculares, en orden creciente de su punto de ebullición normal.

5. Una de las siguientes sustancias es un líquido a temperatura ambiente, mientras que las otras son gaseosas CH_3OH; C_3H_8; N_2; N_2O. ¿Cuál piensa que es el líquido? Justifíquelo.
6. ¿En cuál de los siguientes compuestos cree que el enlace de hidrógeno intramolecular es un factor importante?: **(a)** $CH_3CH_2CH_2CH_3$; **(b)** $HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$; **(c)** CH_3COOH; **(d)** el ácido *orto*-ftálico? Explíquelo.

Ácido *orto*-ftálico

7. ¿Cuántas moléculas de agua pueden unirse por enlace de hidrógeno al metanol?
8. ¿Cuál es el número máximo de enlaces de hidrógeno que pueden formarse entre dos moléculas de ácido acético?
9. En el ADN, las bases de los ácidos nucleicos forman enlaces de hidrógeno entre ellas, que son responsables de la formación de la doble hélice. Coloque las bases guanina y citosina de forma que se forme el número máximo de enlaces de hidrógeno.

Guanina   Citosina

10. Las moléculas de agua forman pequeños *clusters* estables. Dibuje un posible *cluster* de agua utilizando seis moléculas de agua y maximizando en número de enlaces de hidrógeno para cada molécula de agua.

Tensión superficial; viscosidad

11. Los aceites de silicona, como el $H_3C[SiO(CH_3)_2]_nSi(CH_3)$ se utilizan como repelentes de agua para el tratamiento de tiendas de campaña, botas de marcha y otros artículos semejantes. Explique cómo funcionan.
12. La tensión superficial, viscosidad y presión de vapor están relacionadas con las fuerzas intermoleculares. ¿Por qué la tensión superficial y la viscosidad disminuyen con la temperatura mientras que la presión de vapor aumenta?
13. ¿Hay alguna base científica para la expresión coloquial, «más lento que las melazas en enero»? Explíquelo.
14. Un anuncio publicitario de televisión afirma que un producto hace al agua más «húmeda». ¿Existe alguna base para esta afirmación? Explíquelo.
15. Clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de tensión superficial (a temperatura ambiente): **(a)** CH_3OH; **(b)** CCl_4; **(c)** $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.
16. ¿Espera que la tensión superficial del alcohol t-butílico, $(CH_3)_3COH$ sea mayor o menor que el del alcohol n-butílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$? Explíquelo.
17. El butanol y el pentano tienen aproximadamente la misma masa. Sin embargo la viscosidad del butanol (a 20 °C) es $\eta = 2{,}948$ cP, y la viscosidad del pentano es $\eta = 0{,}240$ cP. Explique esta diferencia.
18. El tetracloruro de carbono (CCl_4) y el mercurio tienen viscosidades similares a 20 °C. Explíquelo.

Vaporización

19. Al evaporarse un líquido en un recipiente abierto, se observó que su temperatura permanecía prácticamente constante. Al evaporarse el mismo líquido en un recipiente aislado térmicamente (una botella donde se ha hecho el vacío o vaso Dewar), se observó que su temperatura disminuía. ¿Cómo justifica esta diferencia?
20. Explique por qué la evaporación solo se produce en la superficie de un líquido hasta que se alcanza la temperatura de ebullición. Es decir, ¿por qué el vapor no se forma en todo el líquido a cualquier temperatura?
21. La entalpía de vaporización del benceno, C_6H_6(l), es 33,9 kJ mol^{-1} a 298 K. ¿Cuántos litros de C_6H_6(g), medidos a 298 K y 95,1 mmHg, se forman cuando el C_6H_6(l) absorbe 1,54 kJ a la temperatura constante de 298 K?
22. Cuando una muestra de acetonitrilo líquido, CH_3CN, absorbe 1,00 kJ de calor en su punto de ebullición normal (81,6 °C y 1 atm), se forma un volumen de 1,17 L de vapor. ¿Cuál es la $\Delta_{vap}H$ expresada en kilojulios por mol de CH_3CN?
23. Utilice los datos del Ejemplo de recapitulación para determinar el calor necesario para convertir 25,00 mL de hidracina líquida a 25,0 °C a hidracina vapor en el punto de ebullición normal.
24. ¿Cuánto calor es necesario para aumentar la temperatura de 215 g de CH_3OH(l) desde 20,0 hasta 30,0 °C y después evaporarlo a 30,0 °C? Utilice los datos de la Tabla 12.3 y la capacidad calorífica molar del CH_3OH(l) de 81,1 J mol^{-1} K^{-1}.
25. ¿Cuántos litros de CH_4(g), medidos a 23,4 °C y 768 mmHg, deben quemarse para proporcionar el calor necesario para vaporizar 3,78 L de agua a 100 °C? $\Delta H_{combustión} = -8{,}90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} CH_4. Para H_2O(l) a 100 °C, $d = 0{,}958$ g cm^{-3} y $\Delta_{vap}H = 40{,}7$ kJ mol^{-1}.
26. Un trozo de hierro de 50,0 g a 152 °C se deja caer dentro de 20,0 g de H_2O(l) contenida en un recipiente aislado térmicamente a 89 °C. ¿Cuánta agua espera que se evapore, suponiendo que el agua no salpique? Los calores específicos del hierro y agua son 0,45 y 4,21 J g^{-1} $°C^{-1}$, respectivamente, y $\Delta_{vap}H = 40{,}7$ kJ mol^{-1} H_2O.

Presión de vapor y punto de ebullición

27. A partir de la Figura 12.18, estime **(a)** la presión de vapor de C_6H_7N a 100 °C; **(b)** el punto de ebullición normal de C_7H_8.

28. Utilice los datos de la Figura 12.20 para estimar **(a)** el punto de ebullición normal de la anilina; **(b)** la presión de vapor del dietiléter a 25 °C.

29. Se establece el equilibrio entre Br_2(l) y Br_2(g) a 25,0 °C. Una muestra de 250,0 mL de vapor pesa 0,486 g. ¿Cuál es la presión de vapor del bromo a 25,0 °C, en milímetros de mercurio?

30. La densidad de la acetona vapor en equilibrio con la acetona líquida, $(CH_3)_2CO$, a 32 °C es 0,876 g L^{-1}. ¿Cuál es la presión de vapor de la acetona a 32 °C expresada en kilopascales?

31. El baño maría se utiliza cuando se requiere un cuidadoso control de la temperatura para cocinar. El agua hierve en un recipiente exterior para producir vapor, y el vapor se condensa en las paredes exteriores de un recipiente interno que es donde se cocina. (Un dispositivo de laboratorio parecido se denomina baño de vapor). **(a)** ¿Cómo se transfiere la energía calorífica al alimento para que éste se cocine? **(b)** ¿Cuál es la máxima temperatura que puede alcanzarse en el recipiente interno?

32. Una conocida demostración en los laboratorios de química se realiza hirviendo una pequeña cantidad de agua en un recipiente metálico (como una lata de refresco usada), sacando la lata con pinzas y sumergiéndola rápidamente boca abajo en agua fría. La lata se arruga dando un chasquido. Explique el comportamiento de la lata. (Observación: si hace esta demostración, no caliente la lata directamente a una llama).

33. Las ollas a presión proporcionan una temperatura de cocción alta para acelerar el proceso mediante el calentamiento de una pequeña cantidad de agua a presión constante. Si la presión se fija a 2 atm, ¿cuál es el punto de ebullición del agua? Utilice información de la Tabla 12.4

34. Utilice los datos de la Tabla 12.4 para estimar **(a)** el punto de ebullición del agua en Santa Fe, Nuevo Méjico, si la presión barométrica es 640 mmHg; **(b)** la presión barométrica en el lago Arrowhead, California, si el punto de ebullición observado del agua es 94 °C.

35. Un volumen de 25,0 L de He(g) a 30,0 °C pasa a través de 6,220 g de anilina líquida ($C_6H_5NH_2$) a 30,0 °C. El líquido que queda después del experimento pesa 6,108 g. Suponga que el He(g) se satura de vapor de anilina y que el volumen total del gas y la temperatura permanecen constantes. ¿Cuál es la presión de vapor de la anilina a 30,0 °C?

36. Una muestra de 7,53 L de N_2(g) a 742 mmHg y 45,0 °C se hace burbujear a través de CCl_4(l) a 45,0 °C. Suponiendo que el gas se satura con CCl_4(g), ¿cuál es el volumen de la mezcla gaseosa resultante, si la presión total se mantiene a 742 mmHg y la temperatura permanece a 45 °C? La presión de vapor del CCl_4 a 45 °C es 261 mmHg.

37. Se dan a continuación algunos datos de presión de vapor para el freón-12, CCl_2F_2, un refrigerante común en el pasado: −12,2 °C, 2,0 atm; 16,1 °C, 5,0 atm; 42,2 °C, 10,0 atm; 74,0 °C, 20,0 atm. También pe = −29,8 °C, T_c = 111,5 °C, P_c = 39,6 atm. Utilice estos datos para representar la curva de presión de vapor del freón-12. ¿Qué presión aproximada espera que sea necesaria en el compresor de un sistema de refrigeración para convertir vapor de freón-12 a líquido a 25 °C?

38. Una muestra de 10,0 g de agua líquida se cierra en un matraz de 1515 mL y se deja que alcance el equilibrio con su vapor a 27 °C. ¿Cuál es la masa de H_2O(g) cuando se establece el equilibrio? Utilice los datos de presión de vapor de la Tabla 12.4.

La ecuación de Clausius-Clapeyron

39. El ciclohexanol tiene una presión de vapor de 10,0 mmHg a 56,0 °C y 100,0 mmHg a 103,7 °C. Calcule la entalpía de vaporización, $\Delta_{vap}H$.

40. La presión de vapor del alcohol metílico es 40,0 mmHg a 5,0 °C. Utilice este valor y más información del texto para estimar el punto de ebullición normal del alcohol metílico.

41. El punto de ebullición normal de la acetona, un importante disolvente en el laboratorio y en la industria, es 56,2 °C y su $\Delta_{vap}H$ es 25,5 kJ mol^{-1}. ¿A qué temperatura la presión de vapor de la acetona es 375 mmHg?

42. La presión de vapor del triclorometano (cloroformo) es 40,0 Torr a −7,1 °C. La entalpía de vaporización es 29,2 kJ mol^{-1}. Calcule el punto de ebullición normal.

43. El benzaldehído, C_6H_5CHO, tiene un punto de ebullición normal de 179,0 °C y el punto crítico está a 422 °C y 45,9 atm. Estime la presión de vapor a 100,0 °C.

44. Utilizando como referencia la Figura 12.20, ¿cuál es el líquido más volátil, el benceno o el tolueno? ¿A qué temperatura aproximada, el líquido menos volátil tiene la misma presión de vapor que el más volátil a 65 °C?

Punto crítico

45. ¿Qué sustancias incluidas en la Tabla 12.5 pueden existir como líquidos a temperatura ambiente (alrededor de 20,0 °C). Explíquelo.

46. ¿Puede mantenerse SO_2 como líquido a la presión de 100 atm a 0 °C? ¿Puede obtenerse metano líquido en las mismas condiciones?

Fusión y congelación

47. El punto de fusión normal del cobre es 1357 K y $\Delta_{fus}H$ del Cu es 13,05 kJ mol^{-1}. **(a)** ¿Cuánto calor se desprende, en kilojulios, cuando se congela una muestra de 3,78 kg de Cu fundido? **(b)** ¿Cuánto calor se absorbe, en kilojulios, a 1357 K para fundir una barra de cobre de 75 cm × 15 cm × 12 cm? (suponga d = 8,92 g/cm^3 para el Cu).

48. Un calorímetro de hielo mide cantidades de calor por cantidad de hielo fundido. ¿Cuántos gramos de hielo deben fundirse por el calor desprendido en la combustión completa de 1,35 L de propano gas, $C_3H_8(g)$, medido a 25,0 °C y 748 mmHg? [*Sugerencia*: ¿Cuál es la entalpía molar estándar de combustión del $C_3H_8(g)$]

Estados de la materia y diagramas de fases

49. Un trozo de hielo seco, $CO_2(s)$, de 80,0 g, se coloca en un recipiente de 0,500 L y el recipiente se cierra. Si este recipiente se mantiene a 25 °C, ¿qué estado o estados de la materia deben de estar presentes? (*Sugerencia*: utilice la Tabla 12.5 y la Figura 12.28).

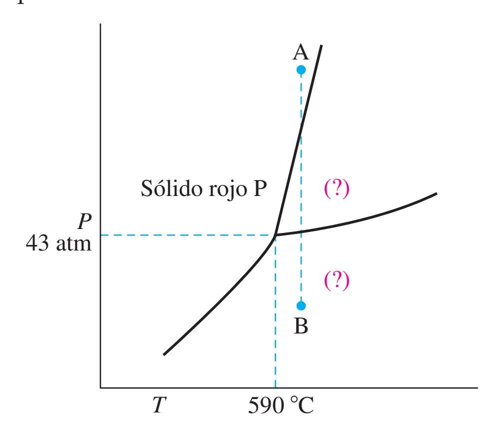
50. Dibuje un posible diagrama de fases para la hidracina, N_2H_4, a partir de los siguientes datos: punto triple (2,0 °C y 3,4 mmHg), punto de fusión normal (2 °C), punto de ebullición normal (113,5 °C) y punto crítico (380 °C y 145 atm). La densidad del líquido es menor que la del sólido. Identifique los puntos significativos en el diagrama. ¿Hay alguna característica del diagrama que quede indeterminada? Explíquelo.

51. A continuación se muestra una parte del diagrama de fases del fósforo

(a) Indique las fases presentes en las regiones señaladas con una señal de interrogación.

(b) Una muestra de fósforo rojo sólido no puede fundirse por calentamiento en un recipiente abierto a la atmósfera. Explique por qué.

(c) Señale los cambios de fase que tienen lugar cuando la presión sobre una muestra se reduce desde el punto A al B, a temperatura constante.



52. Describa lo que les sucede a las siguientes muestras en un dispositivo como el descrito en la Figura 12.31. Precise todo lo que pueda las temperaturas y presiones a las que se producen los cambios.

(a) Se calienta una muestra de H_2O desde −20 hasta 200 °C a la presión constante de 600 Torr.

(b) Se aumenta la presión sobre una muestra de I_2 desde 90 mmHg hasta 100 atm a una temperatura constante de 114 °C.

(c) Una muestra de dióxido de carbono a 35 °C se enfría a −100 °C a presión constante de 50 atm. (*Sugerencia*: utilice también la Tabla 12.5).

53. Una muestra de 0,240 g de $H_2O(l)$ se cierra a vacío en un matraz de 3,20 L. ¿Cuál es la presión de vapor en el matraz si la temperatura es **(a)** 30,0 °C; **(b)** 50,0 °C; **(c)** 70,0 °C?

54. Una muestra de 2,50 g de $H_2O(l)$ se cierra en un matraz de 5,00 L a 120,0 °C.

(a) Demuestre que la muestra existe completamente en forma de vapor.

(b) Estime la temperatura a la que debe enfriarse el matraz para que el agua líquida se condense.

55. Utilice los diagramas de fases apropiados y los datos de la Tabla 12.5 para determinar si es probable que alguna de las siguientes sustancias exista en la fase indicada en la Tierra, cerca de la superficie, o en cualquier lugar de la Tierra: **(a)** $CO_2(s)$; **(b)** $CH_4(l)$; **(c)** $SO_2(g)$; **(d)** $I_2(l)$; **(e)** $O_2(l)$. Justifíquelo.

56. Señale los cambios de fase que tienen lugar cuando una muestra de $H_2O(g)$, originalmente a 1,00 mmHg y −0,10 °C se comprime a temperatura constante hasta la presión de 100 atm.

57. A un contenedor aislado con 100,0 g de $H_2O(l)$ a 20,0 °C, se añaden 175 g de vapor a 100,0 °C y 1,65 kg de hielo a 0,0 °C.

(a) ¿Qué masa de hielo permanece sin fundir, después de establecerse el equilibrio?

(b) ¿Cuál es la masa *adicional* de vapor que habría que introducir exactamente en el contenedor para fundir todo el hielo?

58. Un cubo de hielo de 54 cm^3 a −25,0 °C se introduce en un recipiente aislado térmicamente con 400,0 mL de $H_2O(l)$ a 32,0 °C. ¿Cuál será la temperatura final en el recipiente y qué estado o estados de la materia estarán presentes? (Calores específicos: $H_2O(s)$, 2,01 J g^{-1} °C^{-1}; $H_2O(l)$, 4,18 J g °C^{-1}. Densidades $H_2O(s)$, 0,917 g/cm^3; $H_2O(l)$, 0,998 g/cm^3. Además $\Delta_{fus}H$ del hielo = 6,01 kJ mol^{-1}.)

59. Se quiere enfriar un bote de refresco rápidamente en el compartimento del congelador de un refrigerador. Cuando se saca el bote, el refresco está todavía líquido pero cuando se abre, el refresco se congela inmediatamente. Explique por qué sucede esto.

60. ¿Por qué el punto triple del agua (hielo-líquido-vapor) es un punto fijo más adecuado para establecer una escala termométrica que el punto de fusión del hielo o el punto de ebullición del agua?

Sólidos de red covalente

61. Sobre la base de los datos presentados en el texto, ¿cuál espera que tenga mayor densidad: el diamante o el grafito? Justifíquelo.

62. El diamante se utiliza con frecuencia como medio para cortar el cristal. ¿Qué propiedad del diamante hace que esto sea posible? ¿Podría hacer esto también el grafito?

63. El carburo de silicio, SiC, cristaliza de forma semejante al diamante, mientras que el nitruro de boro, BN, cristaliza de forma semejante al grafito.

(a) Haga un esquema de la estructura del SiC como el de la Figura 12.32(b).

(b) Proponga un esquema de enlace para el BN.

64. Los fullerenos, ¿son sólidos de red covalente? ¿Qué hace que sean diferentes del diamante y del grafito? Se ha demostrado que el carbono puede formar cadenas en las que cada átomo de carbono está enlazado al siguiente átomo de carbono por un enlace triple. Esta forma alotrópica del carbono, ¿es un sólido de red covalente? Justifíquelo.

Enlace iónico y sus propiedades

65. Los puntos de fusión del NaF, NaCl, NaBr y NaI son 988, 801, 755 y 651 °C, respectivamente. ¿Son estos datos consistentes con las ideas desarrolladas en la Sección 12.5? Justifíquelo.

66. Utilice la ley de Coulomb (*véase* el Apéndice B), para verificar la conclusión en relación a las intensidades relativas de las fuerzas de atracción en los pares de iones Na^+Cl^- y $Mg^{2+}O^{2-}$ que se presentan en la Figura 12.36.

67. La dureza de los cristales se mide por los valores en la escala de Mohs. Cuanto mayor es el valor en la escala de Mohs, más resistente es el material al rayado. ¿Qué cristal tendrá el valor más alto en la escala de Mohs: NaF, NaCl o KCl?

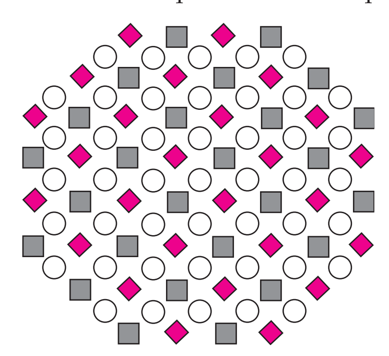
68. ¿Qué mineral tiene el valor más alto en la escala de Mohs, la villaunita (NaF) o la periclasa (MgO)? (*Véase* el Ejercicio 67).

Estructuras cristalinas

69. Explique por qué hay *dos* ordenaciones para el empaquetamiento compacto de esferas en lugar de solo una.

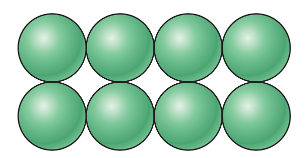
70. El argón, cobre, cloruro de sodio y dióxido de carbono, cristalizan todos en la estructura fcc. ¿Cómo puede ser esto si sus propiedades son tan diferentes?

71. Para la red bidimensional que se muestra aquí,



(a) Identifique la celda unidad.
(b) ¿Cuántos elementos hay de cada tipo en la celda unidad? ◆, ■ y ○.
(c) Indique algunas unidades más simples que la celda unidad, y explique por qué no pueden tener la función de celda unidad.

72. Como vimos en la Sección 12.6, el empaquetamiento de esferas siempre deja espacios abiertos. Considere la situación correspondiente en dos dimensiones: los cuadrados pueden ordenarse cubriendo toda el área pero los círculos no. Para la ordenación de los círculos descrita a continuación, ¿qué porcentaje del área permanece sin cubrir?



73. El wolframio tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Utilizando un radio metálico de 139 pm para el átomo de W, calcule la densidad de este metal.

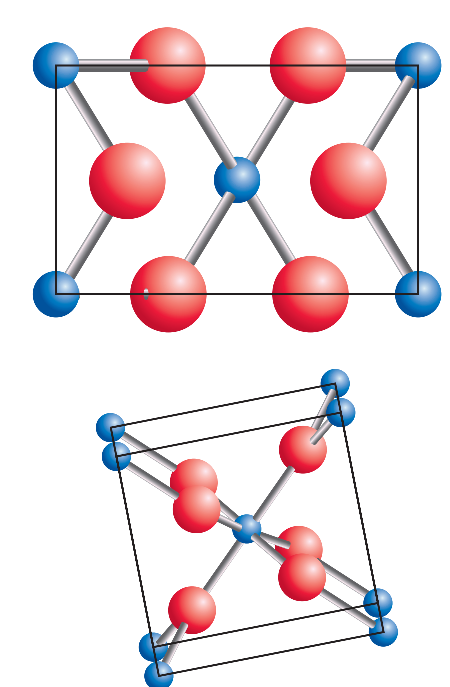
74. El magnesio cristaliza en una ordenación hcp que se muestra en la Figura 12.41. Las dimensiones de la celda unidad son, altura, 520 pm; longitud de la arista, 320 pm. Calcule la densidad del Mg(s) y compárela con el valor medido de 1,738 g/cm^3.

75. El polonio (Po) es el elemento mayor del grupo 16 y el único elemento conocido que forma un sistema cristalino cúbico simple. La distancia entre los átomos de Po vecinos más próximos en esta estructura es 335 pm.
(a) ¿Cuál es el diámetro del átomo de Po?
(b) ¿Cuál es la densidad del metal Po?
(c) ¿Con qué ángulo, en grados, respecto a las caras paralelas de las celdas unidad de Po se observaría difracción de primer orden utilizando rayos X de longitud de onda de $1{,}785 \times 10^{-10}$ m?

76. El germanio tiene una celda unidad cúbica con una arista de 565 pm y su densidad es 5,36 g/cm^3. ¿Cuál es el sistema cristalino del germanio?

77. Las moléculas de tetrafluoruro de silicio se ordenan en una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo. ¿Cuántos átomos de silicio hay en la celda unidad?

78. A continuación se muestran dos perspectivas de la celda unidad del rutilo (TiO_2) superior y lateral. **(a)** ¿Cuántos átomos de titanio (azul) hay en esta celda unidad? **(b)** ¿Cuántos átomos de oxígeno (rojo) hay en esta celda unidad?



Estructuras de cristales iónicos

79. Muestre que las celdas unidad para el CaF_2 y el TiO_2 en la Figura 12.50 son consistentes con sus fórmulas.

80. Utilizando métodos semejantes a los de los Ejemplos 12.10 y 12.11, calcule la densidad del CsCl. Tome 169 pm como radio del Cs^+.

81. La estructura cristalina del óxido de magnesio, MgO, es del tipo del NaCl (*véase* la Figura 12.48). Utilice este dato junto con los radios iónicos de la Figura 9.8, para establecer lo siguiente.
(a) los números de coordinación del Mg^{2+} y O^{2-};
(b) el número de unidades fórmula en la celda unidad;
(c) la longitud y volumen de una celda unidad;
(d) la densidad del MgO.

82. El cloruro de potasio tiene la misma estructura cristalina que el NaCl. Cuidadosas medidas de la distancia internuclear entre iones K^+ y Cl^- dieron un valor de 314,54 pm. La densidad del KCl es 1,9893 g/cm^3. Utilice estos datos para evaluar la constante de Avogadro, N_A.

83. Utilice los datos de la Figura 9.9 para predecir el tipo de celda unidad cúbica adoptada por **(a)** CaO; **(b)** CuCl; **(c)** LiO_2 (el radio del ion O^{2-} es 128 pm).

84. Utilice los datos de la Figura 9.9 para predecir el tipo de celda unidad cúbica adoptada por **(a)** BaO; **(b)** CuI; **(c)** LiS_2 (el radio de los iones Ba^{2+} y S^{2-} es 135 y 198 pm, respectivamente).

Energía de red

85. *Sin hacer cálculos,* indique cómo espera que sean las energías de red de LiCl(s), KCl(s), RbCl(s) y CsCl(s) en comparación con el valor de -787 kJ mol^{-1} determinado para el NaCl(s) en la Figura 12.51. (*Sugerencia*: suponga que las entalpías de sublimación de los metales alcalinos tienen un valor semejante. ¿Qué propiedades atómicas del Capítulo 9 debería comparar?)

86. Determine la energía de red del KF(s) a partir de los siguientes datos: $\Delta_f H°$[KF(s)] $= -567{,}3$ kJ mol^{-1}; entalpía de sublimación del K(s), 89,24 kJ mol^{-1}; entalpía de disociación del F_2(g), 159 kJ mol^{-1}; I_1 para K(g), 418,9 kJ mol^{-1}; AE para F(g), -328 kJ mol^{-1}.

87. Recuerde el Ejemplo 12.12. Junto con los datos dados allí, utilice los datos que se encuentran a continuación para calcular $\Delta_f H°$ para 1 mol de $MgCl_2$(s). Explique por qué espera que el $MgCl_2$(s) sea un compuesto mucho más estable que el MgCl. (Segunda energía de ionización del Mg, $I_2 =$ 1451 kJ mol^{-1}; energía de red del $MgCl_2$(s) $= -2526$ kJ mol^{-1}.)

88. En los compuestos iónicos de algunos metales, el hidrógeno existe como ion hidruro, H^-. Determine la afinidad electrónica del hidrógeno, es decir, ΔH para el proceso $H(g) + e^- \rightarrow H^-(g)$. Para hacer esto, utilice los datos de la Sección 12.7; la energía de enlace del H_2(g) de la Tabla 10.3; -812 kJ mol^{-1} de NaH para la energía de red de NaH(s); y -57 kJ mol^{-1} de NaH para la entalpía de formación de NaH(s).

Ejercicios avanzados y de recapitulación

89. Cuando se quema una vela de cera, el combustible consiste en hidrocarburos *gaseosos* que aparecen al final de la mecha. Describa los cambios de fase y los procesos por los que la cera sólida se consume al final.

90. El punto de ebullición normal del agua 100,00 °C y la entalpía de vaporización a esta temperatura es $\Delta_{vap}H$ es 40,657 kJ mol^{-1}. ¿Cuál sería el punto de ebullición del agua si la presión fuera 1 bar en lugar de 1 atm?

91. Un proveedor de gases avisa a sus clientes que calculen cuánto gas queda en una botella pesándola y comparando esta masa con la masa original de la botella llena. En particular, se le dice al cliente que no intente estimar la masa de gas disponible a partir de la medida de la presión del gas. Explique el fundamento de este aviso. ¿Hay casos en los que una medida de la presión del gas *puede* utilizarse como una medida del gas remanente disponible? ¿Cuáles son estos casos?

92. Utilice los siguientes datos y los datos del Apéndice D para determinar la cantidad de calor necesaria para convertir 15,0 g de mercurio sólido a $-50{,}0$ °C a mercurio vapor a 25 °C. Calores específicos: Hg(s), 24,3 J mol^{-1} K^{-1}; Hg(l), 28,0 J mol^{-1} K^{-1}. Punto de fusión del Hg(s): $-38{,}87$ °C. Calor de fusión: 2,33 kJ mol^{-1}.

93. Para evaporar 1,000 g de agua a 20 °C se necesitan 2447 J de calor. A 100 °C, 10,00 kJ de calor, ¿convertirán 4,430 g de H_2O(l) a H_2O(g)? ¿Está de acuerdo esta observación con lo que se espera? Justifíquelo.

94. Haga una estimación del calor absorbido cuando se vaporiza 1,00 g del refrigerante Instant Car Kooler. Comente la eficacia de este spray para enfriar el interior de un coche. Suponga que el spray contiene un 10 % en masa de C_2H_5OH(aq), la temperatura es 55 °C y la capacidad calorífica del aire es 29 J mol^{-1} K^{-1} y utilice los datos de $\Delta_{vap}H$ de la Tabla 12.3.

95. El *p*-diclorobencno, sólido $C_6H_4Cl_2$, se sublima fácilmente por lo que se utiliza como repelente de polillas. A partir de los datos dados a continuación, estime la presión de sublimación del $C_6H_4Cl_2$(s) a 25 °C. Para $C_6H_4Cl_2$; pf = 53,1 °C; presión del vapor del $C_6H_4Cl_2$(l) a 54,8 °C es 10,0 mmHg; $\Delta_{fus}H = 17{,}88$ kJ mol^{-1}; $\Delta_{vap}H = 72{,}22$ kJ mol^{-1}.

96. Una muestra de 1,05 mol de H_2O(g) se comprime en un matraz de 2,61 L a 30,0 °C. Describa en la Figura 12.30 el punto o los puntos que representan el estado final.

97. Un manual de datos incluye la presión de sublimación del benceno *sólido* en función de la temperatura *Kelvin*, T, como $\log P$ (mmHg) $= 9{,}846 - 2309/T$. Otro manual de datos incluye la presión de vapor del benceno *líquido* en función de la temperatuta *Celsius*, t, como $\log P$ (mmHg) $= 6{,}90565 - 1211{,}033/(220{,}790 + t)$. Utilice estas ecuaciones para estimar el punto de fusión normal del benceno y compare su resultado con el valor tabulado de 5,5 °C.

98. Utilice el método de la Figura 12.20 y represente $\ln P$ frente a $1/T$ para el fósforo blanco líquido, y estime **(a)** su punto de ebullición normal y **(b)** su entalpía de vaporización,

$\Delta_{vap}H$, en kJ mol^{-1}. Datos de presión de vapor: 76,6 °C, 1 mmHg; 128,0 °C, 10 mmHg; 166,7 °C, 40 mmHg; 197,3 °C, 100 mmHg; 251,0 °C, 400 mmHg.

99. Suponga que un patinador tiene una masa de 80 kg y que sus patines hacen contacto con 2,5 cm^2 de hielo. **(a)** Calcule la presión, en atm, ejercida por los patines sobre el hielo. **(b)** Si el punto de fusión del hielo disminuye en 1,0 °C por cada 125 atm de presión, ¿cuál sería el punto de fusión del hielo bajo los patines?

100. Estime el punto de ebullición del agua en Leadville, Colorado, con una altitud de 3170 m. Para hacer esto, utilice la fórmula que relaciona la presión barométrica y la altitud: $P = P_0 \times 10^{-Mgh/2{,}303\,RT}$ (donde P = presión en atm; P_0 = 1 atm; g = aceleración de la gravedad; masa molar del aire, M = 0,02896 kg mol^{-1}; R = 8,3145 J K^{-1} mol^{-1}; y T es la temperatura Kelvin). Suponga que la temperatura del aire es 10,0 °C y que $\Delta_{vap}H$ = 41 kJ mol^{-1} de H_2O.

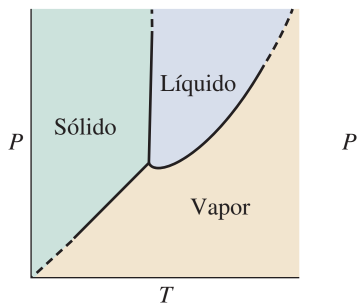
101. La observación de las líneas rectas de la Figura 12.20 sugiere que las gráficas del benceno y el agua se cortan en algún punto que cae fuera de la página. En este punto, los dos líquidos tienen la misma presión de vapor. Estime la temperatura y la presión de vapor de este punto mediante un cálculo basado en los datos obtenidos de las gráficas.

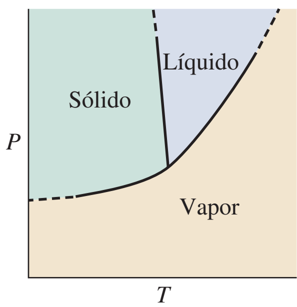
102. Una botella que contiene 151 lb de Cl_2 tiene un diámetro interior de 10 in y una altura de 45 in. La presión del gas es 100 psi (1 atm = 14,7 psi) a 20 °C. El Cl_2 se funde a −103 °C, hierve a −35 °C, y tiene su punto crítico a 144 °C y 76 atm. ¿En qué estado o estados de la materia existe el Cl_2 en la botella?

103. En el vapor de ácido acético, algunas moléculas existen como monómeros y otras como dímeros (*véase* la Figura 12.9). Si la densidad del vapor a 350 K y 1 atm es 3,23 g/L, ¿qué porcentaje de moléculas debe existir formando dímeros? ¿Espera que este porcentaje aumente o disminuya con la temperatura?

104. Se añade una muestra de 685 mL de Hg(l) a 20 °C a una gran cantidad de N_2 líquido que se mantiene en su punto de ebullición en un recipiente aislado térmicamente. ¿Qué masa de N_2(l) se evapora cuando el Hg se lleva a la temperatura del N_2 líquido? Para el calor específico del Hg(l) desde 20 a − 39 °C, utilice 0,138 J g^{-1} °C^{-1}, y para el del Hg(s) desde −39 a −196 °C, 0,126 J g^{-1} °C^{-1}. La densidad del Hg(l) es 13,6 g/mL, su punto de fusión es −39 °C, y su entalpía de fusión es 2,30 kJ mol^{-1}. El punto de ebullición del N_2(l) es −196 °C, y su $\Delta_{vap}H$ es 5,58 kJ mol^{-1}.

105. Aquí se muestran dos diagramas de fase hipotéticos para una sustancia, pero ninguno de ellos es posible. Indique los errores en cada uno de ellos.



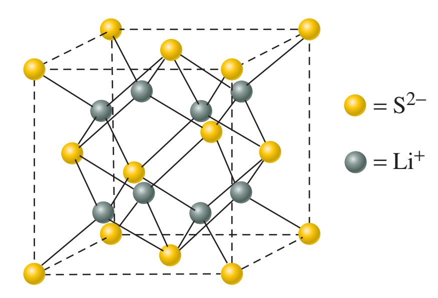


106. Un manual de datos de química contiene la siguiente ecuación para la presión de vapor del NH_3(l) en función de la temperatura. ¿Cuál es el punto de ebullición normal?

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = 9{,}95028 - 0{,}003863T - \frac{1473{,}17}{T}$$

107. La temperatura del punto triple del bismuto es 544,5 K y el punto de ebullición normal es 1832 K. Imagine que se calienta una muestra de 1,00 mol de bismuto a una velocidad constante de 1,00 kJ min^{-1} en un aparato en el que se mantiene la muestra a la presión constante de 1 atm. Represente la temperatura frente al tiempo, a escala en la medida de lo posible, de la misma forma que en la Figura 12.24. Dibuje la curva de calentamiento que obtendría al calentar la muestra desde 300 K a 2000 K. Utilice los siguientes datos. $\Delta_{fus}H$ = 10,9 kJ mol^{-1} para el Bi(s); $\Delta_{vap}H$ = 151,5 kJ mol^{-1} para el Bi(l); capacidades caloríficas molares medias, en kJ mol^{-1}, 28 para el Bi(s), 31 para el Bi(l) y 21 para el Bi(g). (*Sugerencia*: en las condiciones descritas no aparece vapor hasta que se alcanza el punto de ebullición normal).

108. La estructura cristalina del sulfuro de litio (Li_2S), se describe a continuación. La longitud de la celda unidad es $5{,}88 \times 10^2$ pm. Para esta estructura determine



(a) los números de coordinación del Li^+ y S^{2-}
(b) el número de unidades formula en la celda unidad
(c) la densidad del Li_2S.

109. Utilice las Figuras 12.44 y 12.48. Suponga que los dos planos de los iones representados en la Figura 12.44 corresponden a los planos de iones superior y central de la celda unidad del NaCl de la Figura 12.48. Si los rayos X utilizados tienen una longitud de onda de 154,1 pm, ¿para qué ángulo θ tendrá el haz difractado la intensidad máxima? (*Sugerencia*: utilice $n = 1$ en la Ecuación 12.5.)

110. Utilice el análisis de una estructura bcc en la Figura 12.42 y la estructura fcc del Ejercicio 139 para determinar el porcentaje de huecos en la ordenación de empaquetamiento de esferas encontrada en la estructura del cristal fcc.

111. Una forma de describir la estructura de los cristales iónicos es en términos de los cationes que llenan los huecos entre los aniones estrechamente empaquetados. Demuestre que para que los cationes llenen los huecos tetraédricos en una ordenación empaquetada de aniones, la razón de los radios del catión, r_c, al anión, r_a, debe encontrarse entre los siguientes límites: $0{,}225 < r_c : r_a < 0{,}414$.

112. Utilice la celda unidad del diamante en la Figura 12.32(b) y una longitud de enlace carbono-carbono de 154,45 pm junto con otros datos relevantes del texto, para calcular la densidad del diamante.

113. La entalpía de formación del NaI(s) es −288 kJ mol^{-1}. Utilice este valor, junto con otros datos del texto, para calcular la energía de red del NaI(s). (*Sugerencia*: Utilice también los datos del Apéndice D.)

114. Demuestre que la formación del $NaCl_2$(s) es muy desfavorable, es decir, $\Delta_f H°[NaCl_2(s)]$ es una magnitud grande y *positiva.* Para hacer esto, utilice los datos de la Sección 12.7 y suponga que la energía de red para el $NaCl_2$ debería ser aproximadamente la misma que la del $MgCl_2$, $-2{,}5 \times 10^3$ kJ mol^{-1}.

115. Un sólido cristalino contiene tres tipos de iones, Na^+, O^{2-} y Cl^-. Las celdas unidad de este sólido son cúbicas, con iones O^{2-} en los vértices, iones Na^+ en los centros de las caras y iones Cl^- en el centro de las celdas. ¿Cuál es la fórmula química de este compuesto? ¿Cuáles son los números de coordinación de los iones O^{2-} y Cl^-? Si la longitud de la arista de la celda unidad es a, ¿cuál es la distancia más corta desde el centro de un ion Na^+ al centro de un ion O^{2-}? De forma similar, ¿cuál es la distancia más corta desde el centro de un ion Cl^- al centro de un ion O^{2-}?

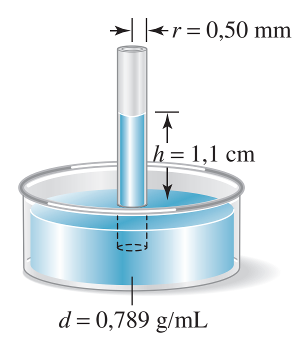
116. Un cierto mineral tiene una celda unidad cúbica con calcio en los vértices, oxígeno en los centros de las caras y titanio en el centro de la celda. ¿Cuál es la fórmula del mineral? Una forma alternativa de dibujar la celda unidad tiene calcio en el centro de cada celda unidad. ¿Cuáles son las posiciones del titanio y el oxígeno en esta representación de la celda unidad? ¿Cuántos oxígenos rodean a un determinado átomo de titanio en cada una de las representaciones?

117. Calcule la razón de radios (r_+/r_-) en el CaF_2. Sugiera una estructura alternativa a la que se muestra en la Figura 12.50(b) que se adapte mejor a la razón de radios calculada.

118. El encendedor eléctrico de las parrillas de algunas barbacoas consiste en un pequeño dispositivo semejante a un martillo que golpea un pequeño cristal. Se genera un voltaje que produce una chispa entre cables unidos a superficies opuestas del cristal. El fenómeno mediante el que se produce un potencial eléctrico mediante una tensión mecánica, se conoce como efecto piezoeléctrico. Un tipo de cristal que produce efecto piezoeléctrico es el titanato zirconato de plomo. En esta estructura cristalina de perovskita, un ion titanio (IV) se encuentra en el medio de una celda unidad tetragonal de dimensiones 0,403 nm × 0,398 nm × 0,398 nm. En cada vértice hay un ion plomo (II) y en el centro de cada cara hay un anión oxígeno. Algunos de los Ti(IV) están sustituidos por Zr(IV). Esta sustitución junto con el Pb(II) produce el comportamiento piezoeléctrico.
(a) ¿Cuántos iones oxígeno hay en la celda unidad?
(b) ¿Cuántos iones plomo(II) hay en la celda unidad?
(c) ¿Cuántos iones titanio(IV) hay en la celda unidad?
(d) ¿Cuál es la densidad de la celda unidad?

Problemas de seminario

119. En un experimento de capilaridad, la altura (h) que alcanza el líquido depende de la densidad (d) y la tensión superficial (γ) del líquido, y del radio del capilar (r). La ecuación que relaciona estas magnitudes y la aceleración de la gravedad (g) es $h = 2\gamma/dgr$. El siguiente esquema proporciona los datos obtenidos con etanol. ¿Cuál es la tensión superficial del etanol?



120. Se ha visto que la entalpía de vaporización de un líquido generalmente es función de la temperatura. Si queremos considerar la variación de la temperatura, no podemos utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron en la forma dada en el texto (es decir, la Ecuación 12.2). En su lugar, debemos volver a la ecuación diferencial de la que procede la ecuación de Clausius-Clapeyron y volver a integrarla en una nueva expresión. El punto de partida es la siguiente ecuación que describe la velocidad de cambio de la presión de vapor con la temperatura en función de la entalpía de vaporización, la diferencia en volúmenes molares del vapor (V_g) y el líquido (V_l), y la temperatura.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_g - V_l)}$$

Como en la mayor parte de los casos el volumen de un mol de vapor excede ampliamante el volumen molar del líquido, podemos considerar este último término igual a cero. También, a menos que la presión de vapor sea inusualmente alta, podemos tratar al vapor como si fuera un gas ideal; es decir, para un mol de vapor, $PV = RT$. Haga las sustituciones apropiadas en la expresión anterior, y separe los términos P y dP de los términos T y dT. La sustitución adecuada de $\Delta_{vap}H$ significa expresarla en función de la temperatura. Finalmente, integre los dos lados de la ecuación entre los límites P_1 y P_2 por un lado, y T_1 y T_2 por otro.
(a) Obtenga una ecuación para la presión de vapor de C_2H_4(l) en función de la temperatura, si $\Delta_{vap}H = 15{,}971 + 14{,}55T - 0{,}160T^2$ (en J mol^{-1}).
(b) Utilice la ecuación obtenida en (a) junto con la presión de vapor del C_2H_4(l) a 120 K que es 10,16 Torr, para determinar el punto de ebullición normal del etileno.

121. Todos los sólidos poseen defectos o imperfecciones en la estructura o composición. Los defectos son importantes por la influencia en propiedades como la energía mecánica. Dos tipos frecuentes de defectos son la falta de un ion en una red perfecta y el desplazamiento de un ion desde

su posición normal a un hueco de la red. Los huecos discutidos en este capítulo se denominan *posiciones intersticiales*, ya que los huecos son, de hecho, intersticios en la ordenación de esferas. Los dos tipos de defectos descritos aquí se denominan *defectos puntuales* porque se producen en lugares específicos. En la década de 1930, dos físicos de estado sólido, W. Schottky y J. Fraenkel, estudiaron los dos tipos de defectos puntuales: un defecto de Schottky corresponde a la falta de un ion en la red, mientras que un defecto de Fraenkel corresponde a un ion desplazado en una posición intersticial.

(a) Un ejemplo de un defecto de Schottky es la ausencia de un ion Na^+ en la estructura de NaCl. La ausencia de un ion Na^+ significa que un ion Cl^- también debe estar ausente, para mantener la neutralidad eléctrica. Si falta una unidad de NaCl por celda unidad, cambia la estequiometría global del compuesto, y ¿cree que cambia la densidad?

(b) Un ejemplo de un defecto de Fraenkel es el movimiento de un ion Ag^+ a un lugar intersticial tetraédrico desde su lugar octaédrico normal en el AgCl, que tiene una estructura semejante al NaCl. ¿Cambia la estequiometría global del compuesto?, y ¿espera que cambie la densidad?

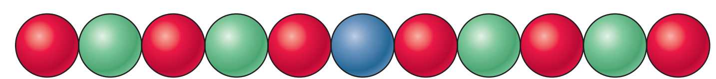
(c) El monóxido de titanio (TiO) tiene una estructura semejante a la del cloruro de sodio. Los datos de difracción de rayos X muestran que la longitud de la arista de la celda unidad es 418 pm. La densidad del cristal es 4,92 g/cm^3. ¿Los datos indican la presencia de huecos? Si es así, ¿qué tipo de huecos?

122. En una red de cristal iónico cada catión será atraído por los aniones próximos a él y repelido por los cationes. En consecuencia, el potencial de Coulomb importante en la energía de red, depende del tipo de cristal. Para obtener la energía de red total, se deben sumar todas las interacciones electrostáticas sobre un ion determinado. La forma general para el potencial electrostático es

$$V = \frac{Q_1 Q_2 e^2}{d_{12}}$$

Donde Q_1 y Q_2 son las cargas de los iones 1 y 2, d_{12} es la distancia entre ellos en la red del cristal y e es la carga del electrón.

(a) Considere el cristal lineal mostrado a continuación.



La distancia entre los centros de esferas adyacentes es R. Suponga que las esferas azul y verde son cationes y que las rojas son aniones. Demuestre que la energía electrostática total es

$$V = -\frac{Q^2 e^2}{d} \times \ln 2$$

(b) En general, el potencial electrostático en un cristal puede escribirse como

$$V = -k_M \frac{Q^2 e^2}{R}$$

Donde k_M es la constante geométrica denominada constante de Madelung, para el sistema cristalino considerado. Ahora considere la estructura del cristal del NaCl y sea R la distancia entre los centros de los iones sodio y cloruro. Demuestre que considerando tres capas de vecinos más próximos al ion cloruro central, k_M viene dado por

$$k_M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} \cdots\right)$$

(c) Realice el mismo cálculo para la estructura del CsCl. ¿Son iguales las constantes de Madelung?

123. Represente los siguientes datos, primero como puntos de ebullición frente a polarizabilidad y después como puntos de ebullición frente a masas moleculares. ¿Qué conclusiones puede sacar de estas representaciones?

Compuesto	Polarizabilidad, 10^{-25} cm^3	Masa, uma	Punto de ebullición, K
H_2	7,90	2,0158	20,35
N_2	17,6	28,0134	77,35
O_2	16,0	31,9988	90,188
Cl_2	46,1	70,906	238,25
HF	24,6	20,01	292,69
HCl	26,3	36,46	188,25
HBr	36,1	80,92	206,15
HI	54,4	127,91	237,77
N_2O	30,0	44,01	184,65
CO	19,5	28,01	81,65
SO_2	37,2	64,06	263,15
H_2S	37,8	34,08	212,45
CS_2	87,4	76,14	319,45
NH_3	22,6	17,03	239,8
HCN	25,9	27,03	299,15
CH_4	26,0	16,04	109,15
C_2H_6	44,7	30,07	184,55
$CH_2{=}CH_2$	42,6	28,05	169,45
$CH{=}CH$	33,3	26,01	189,15
C_3H_8	62,9	44,11	231,05
C_6H_6	103	78,12	353,25
CH_3Cl	45,6	50,94	248,95
CH_2Cl_2	64,8	84,93	313,15
$CHCl_3$	82,3	119,38	334,85
CCl_4	105	153,81	349,95
CH_3OH	32,3	32,04	338,15

124. El ciclo de Born-Fajans-Haber utiliza ciclos termodinámicos para calcular la energía de red. Vamos a ver un método alternativo que se basa en principios fundamentales. Como las interacciones predominantes en un cristal iónico son interacciones de Coulomb, podemos utilizar la teoría electrostática para calcular la energía de red. Kapuskinskii utilizó estas ideas y propuso la siguiente ecuación:

$$U = \frac{120{,}250\, v\, Z^+ Z^-}{r_0}\left(1 - \frac{34{,}5}{r_0}\right) (\text{kJ mol}^{-1})$$

Donde el número de iones por unidad fórmula viene dado por v y r_0 es igual a la suma de radios iónicos, $r_+ + r_-$ (pm). Utilice esta ecuación para completar la siguiente tabla.

Compuesto	Energía de red, kJ mol^{-1}	r_-, pm	r_+, pm
NaCl		181	99
LaF_3		133	117
Na_2SO_4	−3389		99

Ejercicios de autoevaluación

125. Con sus propias palabras defina o explique los siguientes términos o símbolos: **(a)** $\Delta_{vap}H$; **(b)** T_c; **(c)** dipolo instantáneo; **(d)** número de coordinación; **(e)** celda unidad.

126. Describa brevemente cada uno de los siguientes fenómenos o métodos: **(a)** capilaridad **(b)** polimorfismo; **(c)** sublimación; **(d)** subenfriamiento; **(e)** determinación del punto de congelación de un líquido a partir de la curva de enfriamiento.

127. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** fuerzas de adhesión y de cohesión; **(b)** vaporización y condensación; **(c)** punto triple y punto crítico; **(d)** celda unidad cúbica centrada en el cuerpo y en las caras; **(e)** hueco octaédrico y tetraédrico.

128. Una de las siguientes propiedades aumenta siempre con la temperatura. Esta propiedad es **(a)** tensión superficial; **(b)** densidad; **(c)** presión de vapor; **(d)** $\Delta_{vap}H$.

129. De los siguientes compuestos: HF, CH_4, CH_3OH, N_2H_4 y $CHCl_3$, el enlace de hidrógeno es una fuerza intermolecular importante en **(a)** ninguno de estos; **(b)** dos de estos; **(c)** tres de estos; **(d)** todos menos uno; **(e)** todos.

130. Un metal que cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) tiene un número de coordinación de **(a)** 6; **(b)** 8; **(c)** 12; **(d)** cualquier número par entre 4 y 12.

131. Una celda unidad de un cristal iónico **(a)** comparte algunos iones con otras celdas unidad; **(b)** es la misma que la unidad fórmula; **(c)** es cualquier parte del cristal que tenga forma cúbica; **(e)** debe contener el mismo número de cationes y aniones.

132. Si el punto triple de una sustancia es mayor de 1 atm, ¿cuáles son las dos conclusiones válidas de las propuestas a continuación?
(a) Los estados sólido y líquido de esta sustancia no pueden coexistir en equilibrio.
(b) El punto de fusión y de ebullición son idénticos.
(c) No puede existir el estado líquido de esta sustancia.
(d) El estado líquido no puede mantenerse en un vaso abierto al aire a la presión de una atmósfera.
(e) El punto de fusión del sólido debe ser mayor de 0 °C.
(f) El estado gaseoso a la presión de una atmósfera no puede condensarse a sólido a la temperatura del punto triple.

133. En cada uno de los siguientes pares, ¿qué especie espera que tenga el punto de ebullición más alto? **(a)** C_7H_{16} o $C_{10}H_{22}$; **(b)** C_3H_8 o $(CH_3)_2O$; **(c)** CH_3CH_2SH o CH_3CH_2OH.

134. En la siguiente lista basada en el punto de ebullición creciente, hay una sustancia que no está en orden. Identifíquela y colóquela en el lugar apropiado: N_2, O_3, F_2, Ar, Cl_2. Explique su razonamiento

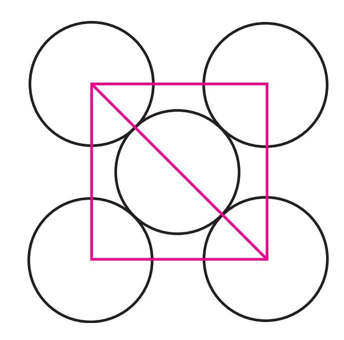
135. Clasifique las siguientes sustancias por orden creciente de puntos de fusión: KI, Ne, K_2SO_4, C_3H_8, CH_3CH_2OH, MgO, $CH_2OHCHOHCH_2OH$.

136. ¿Es posible obtener una muestra de hielo a partir de agua líquida sin poner el agua a congelar o ponerla a una temperatura por debajo de 0 °C? Si es así, ¿cómo podría hacer esto?

137. Los fenómenos de la Figura 12.22 solo se pueden ver a la temperatura crítica si se coloca inicialmente la cantidad adecuada de líquido en el tubo cerrado. ¿Por qué es así? ¿Qué espera ver si la cantidad de líquido inicial es demasiado pequeña? ¿Si es demasiado grande?

138. Los siguientes datos son del CCl_4. Punto de fusión normal, −23 °C; punto de ebullición normal, 77 °C; densidad del líquido, 1,59 g/mL; $\Delta_{fus}H = 3{,}28$ kJ mol^{-1}; presión de vapor a 25 °C, 110 Torr.
(a) ¿Qué fases, sólido, líquido o gas, están presentes si se colocan 3,50 g de CCl_4 en un recipiente cerrado de 8,21 L a 25 °C?
(b) ¿Cuánto calor se necesita para vaporizar 2,00 L de $CCl_4(l)$ en su punto de ebullición normal?

139. La celda unidad fcc es un cubo con átomos en cada uno de los vértices y en el centro de cada cara, como se muestra a continuación. El cobre tiene la estructura cristalina fcc. Suponga un radio atómico de 128 pm para un átomo de Cu.



(a) ¿Cuál es la longitud de la celda unidad del Cu?
(b) ¿Cuál es el volumen de la celda unidad?
(c) ¿Cuántos átomos pertenecen a una celda unidad?
(d) ¿Cuál es el porcentaje ocupado del volumen de la celda unidad?
(e) ¿Cuál es la masa de una celda unidad de Cu?
(f) Calcule la densidad del cobre.

140. De los siguientes líquidos a 20 °C, ¿Cuál tiene la tensión superficial más pequeña? **(a)** CH_3OH; **(b)** CH_3CH_2OH; **(c)** $CH_3CH_2CH_2OH$; **(d)** $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$.

141. De los siguientes líquidos a 20 °C, ¿Cuál tienen la viscosidad más pequeña? **(a)** Dodecano, $C_{12}H_{26}$; **(b)** n-nonano, C_9H_{20}; **(c)** n-heptano C_7H_{16}; **(d)** n-pentano C_5H_{12}.

142. ¿Qué sólido espera que tenga el punto de fusión más alto, un sólido iónico o un sólido de red covalente?

143. En el cristal de yoduro de litio, la distancia Li-I es 3,02 Å. Calcule el radio del yoduro, suponiendo que los iones yoduro están en contacto.

144. ¿Cuál de las siguientes transiciones de fase es más probable que ocurra cuando aumenta la presión sobre un sólido metálico? **(a)** bcc a sc; **(b)** fcc a sc; **(c)** bcc a fcc; **(d)** fcc a sc.

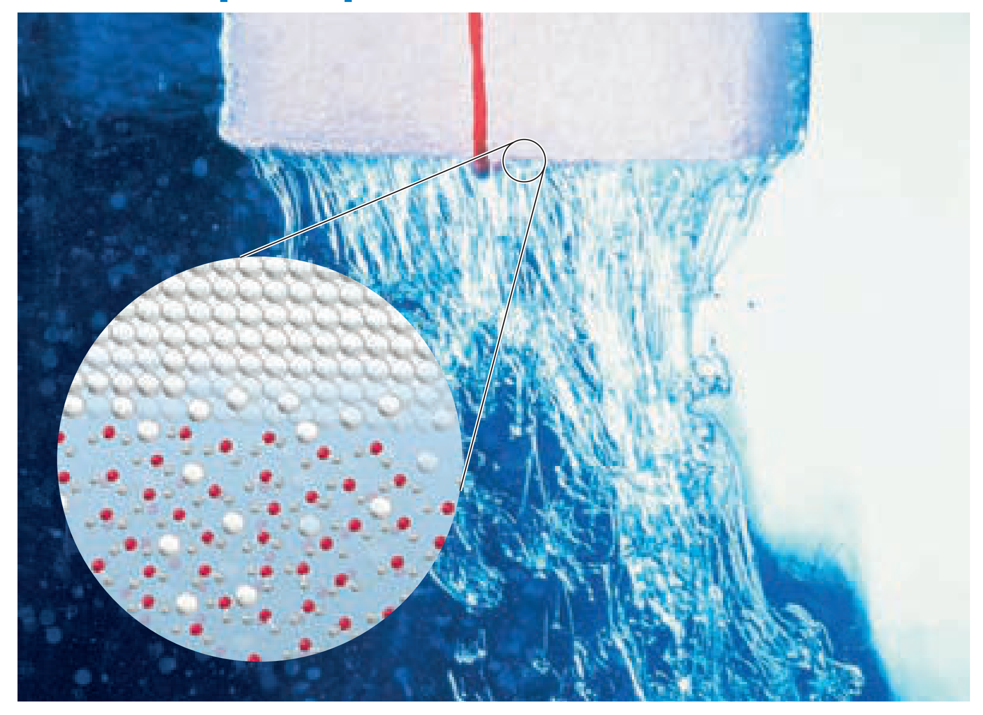
145. Construya un mapa conceptual que represente los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares y su origen.

146. Construya un mapa conceptual utilizando las ideas de empaquetamiento de esferas y la estructura de los cristales metálicos y iónicos.

147. Construya un mapa conceptual mostrando las ideas contenidas en un diagrama de fases.

Las disoluciones y sus propiedades físicas

13



La disolución de un terrón de azúcar (sacarosa) forma remolinos de disolución de sacarosa de densidad mayor cayendo a través del agua de menor densidad.

CONTENIDO

Los habitantes de regiones de clima frío saben que deben añadir anticongelante al agua del sistema de refrigeración de un automóvil en invierno. La mezcla anticongelante-agua tiene un punto de congelación mucho más bajo que el agua pura. En este capítulo aprenderemos por qué.

Para recuperar los fluidos corporales de una persona deshidratada mediante una inyección intravenosa, no puede utilizarse agua pura. Es necesaria una disolución con un valor determinado de una propiedad física conocida como presión osmótica, y esto precisa de una disolución de solutos de concentración determinada. De nuevo, en este capítulo aprenderemos por qué.

En conjunto, exploraremos diversas propiedades de las disoluciones cuyos valores dependen de la concentración de la disolución. Haremos hincapié en la descripción de los fenómenos relativos a las disoluciones y sus aplicaciones, y explicaremos estos fenómenos a nivel molecular.

13.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados

En los Capítulos 1 y 4 hemos visto que una disolución es una *mezcla homogénea*. Es *homogénea* porque su composición y propiedades son uniformes, y es una *mezcla* porque contiene dos o más sustancias en proporciones que pueden variarse. El **disolvente** es el componente que está presente en cantidad mayor o que determina el estado de la materia en el que existe la disolución. Los otros componentes de la disolución, denominados **solutos**, se dice que están disueltos en el disolvente. Una disolución *concentrada* tiene una cantidad relativamente grande de soluto o solutos disueltos, y una disolución *diluida* tiene solamente una cantidad pequeña. Considere disoluciones que contienen sacarosa (azúcar de caña) como uno de los solutos en agua como disolvente: el jarabe de las tortitas es una disolución concentrada, mientras que una taza de café azucarado es mucho más diluida.

Si bien las disoluciones líquidas son más comunes, las disoluciones pueden existir también en los estados gaseoso y sólido. Por ejemplo, la moneda de níquel de cinco centavos de E.E.U.U. es una disolución sólida del 75 por ciento de Cu y del 25 por ciento de Ni. Las disoluciones sólidas con un metal como disolvente se llaman también *aleaciones**. La Tabla 13.1 incluye algunas disoluciones frecuentes.

13.2 Concentración de una disolución

En los Capítulos 4 y 5 vimos que para describir por completo una disolución, necesitamos conocer su *concentración*, una medida de la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente (o de disolución). La unidad de concentración a la que se ha dado especial importancia en otros capítulos ha sido la molaridad. En esta sección se describen varios métodos para expresar la concentración y cada uno de ellos sirve para un propósito diferente.

Porcentaje en masa, porcentaje en volumen, y porcentaje en masa/volumen

Si se disuelven 5,00 g de NaCl en 95,0 g de H_2O, se obtienen 100,0 g de una disolución que es 5,00 por ciento en *masa* de NaCl. El porcentaje en masa se utiliza mucho en química industrial. Así, se puede leer que la acción de H_2SO_4(aq) del 78 por ciento sobre roca fosfatada $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2]$ produce H_3PO_4(aq) del 46 por ciento.

Debido a la facilidad con que se miden los volúmenes de líquidos, algunas disoluciones se preparan en base a porcentaje en *volumen*. Por ejemplo, un manual de datos incluye un punto de congelación de −15,6 °C para una disolución anticongelante de alcohol metílico en agua que tiene el 25,0 por ciento en volumen de CH_3OH.

TABLA 13.1 Algunas disoluciones comunes

Disolución	Componentes
Disoluciones gaseosas	
Aire	N_2, O_2, y algunos otros
Gas natural	CH_4, C_2H_6, y algunos otros
Disoluciones líquidas	
Agua de mar	H_2O, NaCl, y muchos otros
Vinagre	H_2O, CH_3COOH (ácido acético)
Refresco	H_2O, CO_2, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa), y algunos más
Disoluciones sólidas	
Latón	Cu, Zn
Paladio-hidrógeno	Pd, H_2

* El término *aleación* puede aplicarse también a ciertas mezclas heterogéneas, como la mezcla frecuente de dos fases sólidas de plomo y estaño, conocida como *soldadura*, o a compuestos intermetálicos, como el compuesto de plata-estaño Ag_3Sn, que, hace tiempo, se mezclaba con mercurio para formar *amalgama dental*.

Esta disolución se preparó disolviendo 25,0 mL de $CH_3OH(l)$ por cada 100,0 mL de disolución acuosa.

Otra posibilidad es expresar la *masa* del soluto y el *volumen* de la disolución. Una disolución acuosa que contiene 0,9 g de NaCl en 100,0 mL de disolución se dice que es del 0,9 por ciento (*masa/volumen*) de NaCl. El porcentaje masa/volumen se utiliza mucho en medicina y farmacia.

Partes por millón, partes por billón y partes por trillón

En disoluciones en las que el porcentaje en masa o volumen de un componente es muy bajo, a menudo cambiamos a otras unidades para expresar la concentración de la disolución. Por ejemplo, 1 mg de soluto/L de disolución, supone solo 0,001 g/L. Una disolución que sea tan diluída, tendrá la misma densidad que el agua, aproximadamente 1 g/mL; por tanto, la concentración de la disolución es 0,001 g de soluto/1000 g de disolución, que es la misma que 1 g de soluto/1 000 000 g de disolución. Se puede describir la concentración de forma más sucinta como 1 *parte por millón* (**ppm**). Para una disolución con solo 1 μg de soluto/L de disolución, la situación es 1×10^{-6} g de soluto/1000 g de disolución o 1,0 g de soluto/1×10^9 g de disolución. Aquí, la concentración de soluto es 1 *parte por billón* (**ppb**). Si la concentración de soluto es únicamente 1 μg de soluto/L de disolución, la concentración es 1 *parte por trillón* (**ppt**)*.

◀ Una parte por billón: En promedio, la cabeza tiene 10 000 pelos. Por tanto, 1 parte por billón es un pelo cada 100 000 personas.

Como estos términos se utilizan con frecuencia en los informes medioambientales, pueden resultar más comunes que otras unidades utilizadas por los químicos. Por ejemplo, un consumidor en California, podría leer en el informe anual sobre la calidad del agua, procedente del departamento municipal correspondiente, que el nivel de contaminación máxima permitido para el ion nitrato es 45 ppm y para el tetracloruro de carbono 0,5 ppb.

RECUERDE

que 1 ppm = 1 mg/L,
1 ppb = 1 μg/L,
y 1 ppt = 1 ng/L.

Fracción molar y porcentaje molar

Para relacionar ciertas propiedades físicas (como la presión de vapor) con la concentración de la disolución, se precisa una unidad de concentración en la que todos los componentes de la disolución estén expresados en moles. Esto puede lograrse con la fracción molar. La *fracción molar* del componente *i*, designada x_i, es la fracción de todas las moléculas en una disolución que son del tipo *i*. La fracción molar del componente *j* es x_j, y así sucesivamente. La fracción molar del componente de una disolución se define como

$$x_i = \frac{\text{cantidad del componente } i \text{ (en moles)}}{\text{cantidad total de todos los componentes de la disolución (en moles)}}$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes de la disolución es 1.

$$x_i + x_j + x_k + \ldots = 1$$

El *porcentaje molar* del componente de una disolución es el porcentaje de todas las moléculas en disolución que son de un tipo determinado. Los porcentajes molares son las fracciones molares multiplicadas por 100 por cien.

13.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En un mol de disolución con una fracción molar de agua de 0,5, ¿cuántas moléculas de agua habrá?

Molaridad

En los Capítulos 4 y 5 se introdujo la molaridad para proporcionar un factor de conversión que relacionara la cantidad de soluto y el volumen de la disolución y se utilizó en varios cálculos estequiométricos. Como se vio en ese momento,

$$\text{molaridad } (M) = \frac{\text{cantidad de soluto (en moles)}}{\text{volumen de disolución (en litros)}}$$

* (N.T. En esta escala de concentraciones, billón y trillón tienen el significado de dicha cantidad en inglés, es decir, 10^9 y 10^{12}, respectivamente, en lugar de 10^{12} y 10^{18} respectivamente, en español. No obstante, la forma habitual en español, es referirse a ppb y ppt para fracciones de 10^{-9} y 10^{-12}, respectivamente.)

Molalidad

Suponga que se prepara una disolución a 20 °C utilizando un matraz aforado calibrado a 20 °C. A continuación suponga que se calienta esta disolución hasta 25 °C. Al aumentar la temperatura desde 20 a 25 °C, la cantidad de soluto permanece constante, pero el volumen de la disolución aumenta ligeramente (alrededor del 0,1 por ciento). El número de moles de soluto por litro, la molaridad, *disminuye* ligeramente (alrededor del 0,1%). La dependencia de la molaridad con la temperatura puede ser un problema en experimentos que exijan una precisión elevada. Es decir, si la disolución se utiliza a una temperatura diferente de aquella a la que fue preparada, su molaridad no es exactamente la que se escribió sobre la etiqueta. Una unidad de concentración que es *independiente* de la temperatura y proporcional también a la fracción molar en disoluciones diluidas es la **molalidad** (*m*), el número de moles de soluto por kilogramo de *disolvente*, no de disolución. Una disolución en la que 1,00 mol de urea, $CO(NH_2)_2$, se disuelve en 1,00 kg de agua se describe como una disolución 1,00 molal y se indica como 1,00 *m* en $CO(NH_2)_2$. La molalidad se define como

► Las unidades molales, que son el número de moles por kg de disolvente, son independientes de la temperatura en contraste con las unidades molares, que son el número de moles por litro.

$$\text{molalidad } (m) = \frac{\text{cantidad de soluto (en moles)}}{\text{masa de disolvente (en kilogramos)}}$$

En el Ejemplo 13.1 la concentración de una disolución se expresa de varias formas diferentes. El cálculo del Ejemplo 13.2 es quizás más típico: una concentración se convierte desde una unidad, molaridad, a otra, fracción molar.

EJEMPLO 13.1 Expresión de la concentración de una disolución en varias unidades

Se ha preparado una disolución de etanol-agua disolviendo 10,00 mL de etanol, CH_3CH_2OH (d = 0,789 g/mL) en un volumen suficiente de agua para obtener 100,0 mL de una disolución con una densidad de 0,982 g/mL (*véase* la Figura 13.1). ¿Cuál es la concentración de etanol en esta disolución expresada como **(a)** porcentaje en volumen; **(b)** porcentaje en masa; **(c)** porcentaje en masa/volumen; **(d)** fracción molar; **(e)** porcentaje molar; **(f)** molaridad; **(g)** molalidad?

Planteamiento

Cada parte de este problema utiliza una ecuación presentada en el texto. La expresión de las concentraciones en estas unidades diferentes ilustrará las analogías y diferencias entre porcentaje en volumen, porcentaje en masa, porcentaje en masa/volumen fracción molar, porcentaje molar, molaridad y molalidad.

Resolución

(a) Porcentaje en volumen de etanol

$$\text{porcentaje en volumen de etanol} = \frac{10{,}00 \text{ mL de etanol}}{100{,}0 \text{ mL de disolución}} \times 100\% = 10{,}00\%$$

(b) Porcentaje en masa de etanol

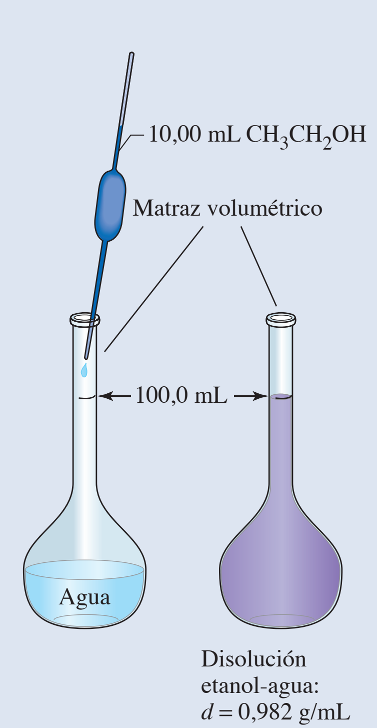
$$\text{masa de etanol} = 10{,}00 \text{ mL de etanol} \times \frac{0{,}789 \text{ g de etanol}}{1{,}00 \text{ mL de etanol}} = 7{,}89 \text{ g de etanol}$$

$$\text{masa de disolución} = 100{,}0 \text{ mL de disol.} \times \frac{0{,}982 \text{ g de disol.}}{1{,}0 \text{ mL de disol.}} = 98{,}2 \text{ g de disol.}$$

$$\text{porcentaje en masa de etanol} = \frac{7{,}89 \text{ g de etanol}}{98{,}2 \text{ g de disolución}} \times 100\% = 8{,}03\%$$

(c) Porcentaje en masa/volumen de etanol

$$\text{porcentaje en masa/volumen de etanol} = \frac{7{,}89 \text{ g de etanol}}{100{,}0 \text{ mL de disolución}} \times 100\% = 7{,}89\%$$



▲ FIGURA 13.1
Preparación de una disolución etanol-agua. Ilustración del Ejemplo 13.1
Se añade una muestra de 10,00 mL de CH_3CH_2OH a un matraz aforado con agua. La disolución se mezcla y se añade más agua hasta alcanzar el volumen total de 100,0 mL.

(d) Fracción molar de etanol

Convierta la masa de etanol del apartado (**b**) en moles.

$$? \text{ mol } CH_3CH_2OH = 7{,}89 \text{ g } CH_3CH_2OH \times \frac{1 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{46{,}07 \text{ g } CH_3CH_2OH} = 0{,}171 \text{ mol } CH_3CH_2OH$$

Calcule la masa de agua presente en 100,0 mL de disolución.

$$98{,}2 \text{ g disolución} - 7{,}89 \text{ g etanol} = 90{,}3 \text{ g agua}$$

Convierta a moles la masa de agua presente.

$$? \text{ mol } H_2O = 90{,}3 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} = 5{,}01 \text{ mol } H_2O$$

$$x_{CH_3CH_2OH} = \frac{0{,}171 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{0{,}171 \text{ mol } CH_3CH_2OH + 5{,}01 \text{ mol } H_2O} = \frac{0{,}171}{5{,}18} = 0{,}0330$$

(e) Porcentaje molar de etanol

$$\text{porcentaje molar } CH_3CH_2OH = x_{CH_3CH_2OH} \times 100\% = 0{,}0330 \times 100\% = 3{,}30\%$$

(f) Molaridad de etanol
Divida el número de moles de etanol del apartado (d) por el volumen de disolución, 100,0 mL = 0,1000 L.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}171 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{0{,}1000 \text{ L disolución}} = 1{,}71 \text{ M } CH_3CH_2OH$$

(g) Molalidad de etanol
Primero, exprese la masa de agua presente en 100,0 mL de disolución [del apartado (d)] en kg.

$$? \text{ kg } H_2O = 90{,}3 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ kg } H_2O}{1000 \text{ g } H_2O} = 0{,}0903 \text{ kg } H_2O$$

Utilice este resultado y el número de moles de CH_3CH_2OH del apartado (d) para establecer la molalidad.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}171 \text{ mol } CH_3CH_2OH}{0{,}0903 \text{ kg } H_2O} = 1{,}89 \; m \; CH_3CH_2OH$$

Conclusión

Para la misma disolución, el porcentaje en volumen, el porcentaje en masa y el porcentaje en masa/volumen no son necesariamente los mismos. La molaridad y la molalidad tampoco tienen los mismos valores, ya que la molaridad se basa en el volumen de disolución y la molaridad se basa en la masa del disolvente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una disolución que contiene un 20,0 por ciento en volumen de etanol, se encuentra que tiene una densidad de 0,977 g/mL. Utilice este hecho, junto con los datos del Ejemplo 13.1, para determinar el porcentaje en masa del etanol en esta disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una muestra de 11,3 mL de CH_3OH (d = 0,793 g/mL) se disuelve en una cantidad de agua suficiente para obtener 75,0 mL de una disolución de densidad 0,980 g/mL. ¿Cuál es la concentración de la disolución expresada como **(a)** fracción molar de H_2O; **(b)** molaridad de CH_3OH; **(c)** molalidad de CH_3OH?

EJEMPLO 13.2 Conversión de la molaridad en fracción molar

El amoníaco del laboratorio es NH_3(aq) 14,8 M con una densidad de 0,8980 g/mL. ¿Cuál es la x_{NH_3} en esta disolución?

Planteamiento

En este problema se observa que no se establece el volumen de la disolución, lo que sugiere que el cálculo puede establecerse sobre cualquier volumen fijo que se elija. Un volumen conveniente de trabajo es un litro. Se necesita determinar el número de moles de NH_3 y de H_2O en un litro de la disolución.

(continúa)

Resolución

Encuentre el número de moles de NH_3 utilizando la definición de molaridad.

$$\text{moles de } NH_3 = 1{,}00 \text{ L} \times \frac{14{,}8 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ L}} = 14{,}8 \text{ mol } NH_3$$

Para obtener los moles de H_2O, primero obtenga la masa de la disolución utilizando la densidad de la disolución.

$$\text{masa de disol.} = 1000{,}0 \text{ mL disol.} \times \frac{0{,}8980 \text{ g disol.}}{1{,}0 \text{ mL disol.}} = 898{,}0 \text{ g disol.}$$

Después utilice los moles de NH_3 y la masa molar para obtener la masa de NH_3.

$$\text{masa de } NH_3 = 14{,}8 \text{ mol } NH_3 \times \frac{17{,}03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 252 \text{ g } NH_3$$

Obtenga la masa de H_2O sustrayendo la masa de NH_3 de la masa de la disolución.

$$\text{masa de } H_2O = 898{,}0 \text{ g disolución} - 252 \text{ g } NH_3 = 646 \text{ g } H_2O$$

Obtenga los moles de H_2O multiplicando por la inversa de la masa molar para el H_2O.

$$\text{moles de } H_2O = 646 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} = 35{,}8 \text{ mol } H_2O$$

Obtenga la fracción molar de amoniaco x_{NH_3} dividiendo los moles de NH_3 por el número total de moles de NH_3 y H_2O en la disolución.

$$x_{NH_3} = \frac{14{,}8 \text{ mol } NH_3}{14{,}8 \text{ mol } NH_3 + 35{,}8 \text{ mol } H_2O} = 0{,}292$$

Conclusión

Utilizando las definiciones de concentraciones de la disolución, es posible convertir una unidad de concentración en otra. Esta destreza la utilizan frecuentemente los químicos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una disolución acuosa de glicerina (glicerol), $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, de 16,00 por ciento en masa, tiene una densidad de 1,037 g/mL. ¿Cuál es la fracción molar de la glicerina en esta disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una disolución acuosa de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, de 10,00 por ciento en masa, tiene una densidad de 1,040 g/mL. ¿Cuál es (**a**) la molaridad; (**b**) la molalidad; y (**c**) la fracción molar de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en esta disolución?

13.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

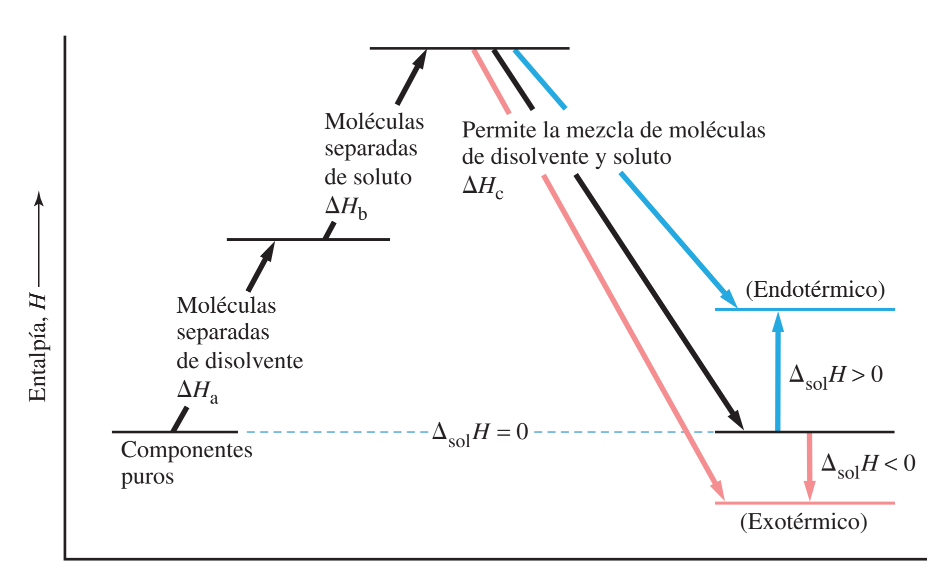
¿Cuáles de las diferentes unidades de concentración descritas en la Sección 13.2 dependen de la temperatura y cuáles no? Explíquelo.

13.3 Fuerzas intermoleculares y procesos de disolución

Incluso si solamente un poco de agua entra en el depósito de combustible de un automóvil, el motor no hará bien el encendido. Este problema no tendría lugar si el agua fuera soluble en la gasolina, pero ¿por qué el agua no forma disoluciones con la gasolina? Para comprender un proceso a veces podemos analizar las necesidades de energía de dicho proceso; este método puede ayudarnos a explicar por qué algunas sustancias se mezclan para formar disoluciones y otras no. En esta sección nos centraremos en el comportamiento de las moléculas en disolución, específicamente en las fuerzas intermoleculares y su contribución a la energía requerida para el proceso de disolución.

Entalpía de disolución

En la formación de algunas disoluciones, se cede calor a los alrededores y en muchos otros casos se absorbe calor. Una entalpía de disolución, $\Delta_{sol}H$, puede medirse más fácilmente, por ejemplo, en el calorímetro de taza de café de la Figura 7.6, pero ¿por qué algunos procesos de disolución son exotérmicos mientras que otros son endotérmicos?



▲ FIGURA 13.2
Diagrama entálpico de la formación de una disolución
El proceso de disolución es endotérmico (flecha azul), exotérmico (flecha roja) o tiene $\Delta_{sol}H = 0$ (flecha negra), dependiendo de la magnitud del cambio de entalpía en la etapa de mezcla.

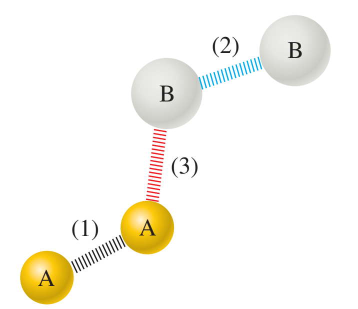
Piense en términos de una aproximación de tres etapas para ΔH_{sol}. Primero, las moléculas de disolvente deben separarse entre sí para hacer sitio a las moléculas de soluto. Esto consumirá alguna energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de disolvente. Como resultado, esta etapa debe ser endotérmica: $\Delta H > 0$. Segundo, las moléculas de soluto deben separarse también entre sí. Esta etapa, también consume energía y debe ser endotérmica. Finalmente, puede imaginarse que las moléculas separadas de soluto y disolvente se atraigan entre sí. Estas atracciones llevarán a un mayor acercamiento entre las moléculas y debe liberarse energía. Esta es una etapa exotérmica: $\Delta H < 0$. La entalpía de disolución es la suma de las tres variaciones de entalpía que se han descrito, y, dependiendo de sus valores relativos, $\Delta_{sol}H$ será positivo (endotérmico) o negativo (exotérmico). Este proceso de tres etapas se resume mediante la Ecuación (13.1) y en la Figura 13.2.

(a)	disolvente puro	$\longrightarrow$	moléculas de disolvente separadas	$\Delta H_a > 0$
(b)	soluto puro	$\longrightarrow$	moléculas de soluto separadas	$\Delta H_b > 0$
(c)	moléculas de disolvente y soluto separadas	$\longrightarrow$	disolución	$\Delta H_c < 0$
Total:	disolvente puro + soluto puro	$\longrightarrow$	disolución	

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \qquad \textbf{(13.1)}$$

Fuerzas intermoleculares en mezclas

A partir de la Ecuación (13.1) puede verse que la magnitud y el signo de $\Delta_{sol}H$ dependen de los valores de los tres términos ΔH_a, ΔH_b, y ΔH_c. Estos, a su vez, dependen de las intensidades de los *tres* tipos de fuerzas intermoleculares de atracción representadas en la Figura 13.3. En el siguiente tratamiento se describen cuatro posibilidades para las intensidades relativas de estas fuerzas intermoleculares.



▲ FIGURA 13.3
Representación de las fuerzas intermoleculares en una disolución
Las fuerzas intermoleculares de atracción representadas aquí mediante resortes tienen lugar entre: (1) moléculas de disolvente A, (2) moléculas de soluto B, y (3) moléculas de disolvente A y de soluto B.

1. Si todas las fuerzas intermoleculares de atracción que se muestran en la Figura 13.3 son del mismo tipo y de la misma intensidad, las moléculas de soluto y disolvente se mezclan al azar. Se obtiene una mezcla homogénea o disolución. Debido a que las propiedades de las disoluciones de este tipo pueden predecirse generalmente a partir de las propiedades de los componentes puros, se denominan **disoluciones ideales**. En la formación de una disolución ideal a partir de sus componentes no hay una variación neta de entalpía, y $\Delta_{sol}H = 0$. Esto significa que ΔH_c en la

(a)

(b)

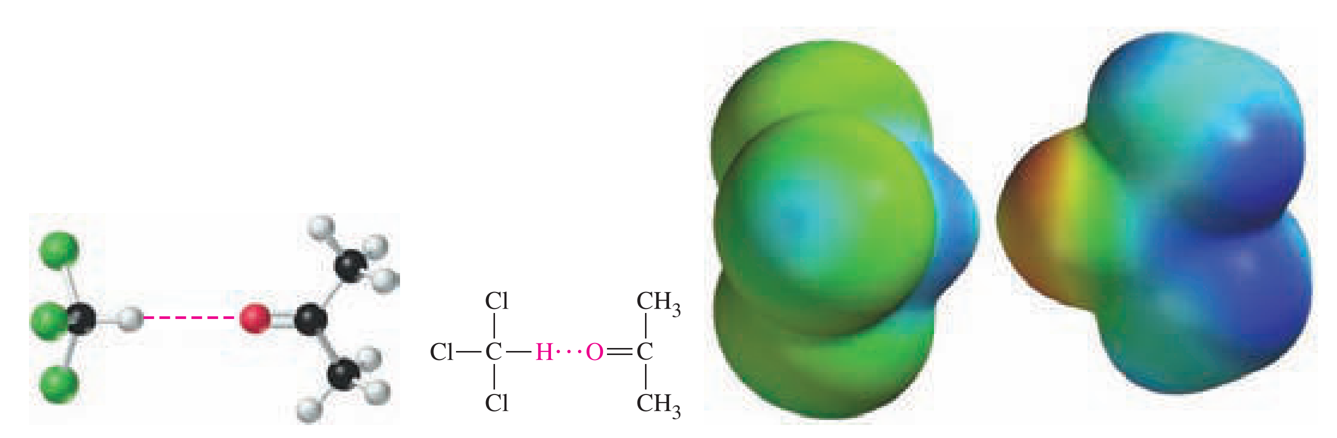
▲ FIGURA 13.4
Dos componentes de una disolución casi ideal
Piense en el grupo $—CH_3$ del tolueno **(b)** como una pequeña «joroba» sobre el anillo de benceno plano **(a)**. Las sustancias con estructuras moleculares semejantes tienen fuerzas de atracción intermoleculares parecidas.

Ecuación (13.1) es igual en magnitud y de signo opuesto a la suma de ΔH_a y ΔH_b. Muchas mezclas de hidrocarburos líquidos se ajustan o se acercan mucho a esta descripción (*véase* la Figura 13.4).

2. Si las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes *exceden* a las que tienen lugar entre moléculas iguales, también se forma una disolución. Sin embargo, las propiedades de dichas disoluciones, por lo general, no pueden predecirse, y son denominadas *disoluciones no ideales*. Las interacciones entre moléculas de soluto y de disolvente (ΔH_c) liberan más calor que el calor absorbido para separar las moléculas de disolvente y de soluto ($\Delta H_a + \Delta H_b$). El proceso de disolución es *exotérmico* ($\Delta_{sol}H < 0$). Las disoluciones de acetona y cloroformo se ajustan a este tipo. Como se sugiere en la Figura 13.5, se establecen enlaces de hidrógeno débiles entre los dos tipos de moléculas, pero las condiciones para el enlace de hidrógeno no se dan en cada uno de los líquidos puros por separado*.

3. Si las fuerzas de atracción entre las moléculas de soluto y disolvente son *algo más débiles* que entre moléculas del mismo tipo, se puede producir la mezcla completa, pero la disolución que se forma es *no ideal*. La disolución tiene una entalpía mayor que los componentes puros, y el proceso de disolución es *endotérmico*. Este tipo de comportamiento se observa en mezclas de disulfuro de carbono (CS_2), un líquido no polar, y acetona, un líquido polar. En estas mezclas las moléculas de acetona son atraídas por otras moléculas de acetona por interacciones dipolo-dipolo y por tanto muestran una preferencia por otras moléculas de acetona como vecinas. Al final de esta sección se explica cómo es posible que un proceso de disolución sea endotérmico y sin embargo se produzca.

4. Finalmente, si las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son *mucho más débiles* que entre moléculas semejantes, los componentes permanecen segregados en una *mezcla heterogénea*. La disolución no tiene lugar en una extensión significativa. En una mezcla de agua y octano (un componente de la gasolina) fuertes enlaces de hidrógeno mantienen unidas a las moléculas de agua en agregados. Las moléculas de octano no polares no son capaces de ejercer una fuerza atractiva intensa sobre las moléculas de agua, y los dos líquidos no se mezclan. Así, ahora tenemos una respuesta a la cuestión de por qué el agua no se disuelve en la gasolina o viceversa, planteada al comienzo de esta sección.



▲ FIGURA 13.5
Fuerza intermolecular entre moléculas diferentes que conducen a una disolución no ideal
El enlace de hidrógeno entre moléculas de $CHCl_3$, cloroformo, y $(CH_3)_2CO$, acetona, produce fuerzas de atracción entre moléculas diferentes que superan a las que existen entre las moléculas iguales.

* En la mayor parte de los casos, los átomos de H unidos a átomos de C no pueden participar en enlaces de hidrógeno. Sin embargo, en una molécula como $CHCl_3$ los tres átomos de Cl tienen un fuerte efecto de atracción electrónica sobre los electrones del enlace C—H ($\mu = 1{,}01$ D). El átomo de H es atraído a continuación hacia un par solitario de electrones sobre el átomo de O del $(CH_3)_2CO$, pero no hacia los átomos de Cl de otras moléculas de $CHCl_3$.

Como resumen bastante simplificado de los cuatro casos descritos en los párrafos precedentes, puede decirse que «semejante disuelve a semejante». Es decir, las sustancias con estructuras moleculares parecidas tienen probabilidades de presentar fuerzas de atracción intermoleculares semejantes y de ser solubles entre sí. Las sustancias con estructuras diferentes no tienen probabilidades de formar disoluciones. Por supuesto, en muchos casos las estructuras pueden ser en parte semejantes y en parte diferentes. Entonces se trata de establecer qué partes son más importantes, una cuestión que se examina en el Ejemplo 13.3.

◀ Recuerde que «semejante disuelve a semejante».

EJEMPLO 13.3 Utilización de las fuerzas intermoleculares para predecir la formación de la disolución

Pronostique si debe esperar que se forme una disolución en cada una de las mezclas siguientes y si la disolución es probable que sea ideal. **(a)** alcohol etílico, CH_3CH_2OH, y agua (HOH); **(b)** los hidrocarburos hexano, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, y octano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$; **(c)** octanol, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, y agua (HOH).

Planteamiento

Recuerde que las disoluciones ideales o casi ideales no son demasiado frecuentes. Requieren que el disolvente y el soluto (o solutos) tengan una estructura bastante semejante.

(a) Si imaginamos el agua como H—OH, el alcohol etílico es semejante al agua. (Simplemente sustituyendo el grupo CH_3CH_2— por uno de los átomos de H en el agua.) Ambas moléculas satisfacen los requisitos del enlace de hidrógeno como fuerza intermolecular importante. Sin embargo, probablemente, las fuerzas de los enlaces de hidrógeno entre moléculas semejantes y distintas son diferentes.

(b) En el hexano la cadena de carbono tiene una longitud de seis átomos y en el octano de ocho. Ambas sustancias son potencialmente no polares, y las fuerzas atractivas intermoleculares, del tipo dispersión deben ser bastante semejantes, en la disolución y en los líquidos puros.

(c) A primera vista, este caso puede parecer semejante al (a), con la sustitución de un grupo hidrocarbonado por un átomo de H en H—OH. Aquí, sin embargo, la cadena de carbono tiene una longitud de *ocho* términos. Esta longitud de la cadena de carbono es mucho más importante que el grupo —OH terminal para establecer las propiedades físicas del octanol. Visto desde esta perspectiva, el octanol y el agua son bastante *desiguales*.

Resolución

(a) Debe esperarse que el alcohol etílico y el agua formen disoluciones *no ideales*.

(b) Debe esperarse que formen una disolución y que sea casi *ideal*.

(c) No debe esperarse que formen una disolución.

Conclusión

En este tipo de problemas se necesita un conocimiento profundo de la estructura molecular y de las fuerzas intermoleculares. Recuerde la sentencia «semejante disuelve a semejante».

En la respuesta a la parte (c), se observa que el octanol no forma una disolución; sin embargo, los alcoholes como el alcohol butílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, tiene una solubilidad limitada en agua, 9 gramos en 100 gramos de agua. Las solubilidades en agua de los alcoholes disminuyen con bastante rapidez a partir de que la cadena hidrocarbonada aumenta por encima de cuatro.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los siguientes compuestos orgánicos piensa que es más fácilmente soluble en agua? Explíquelo.

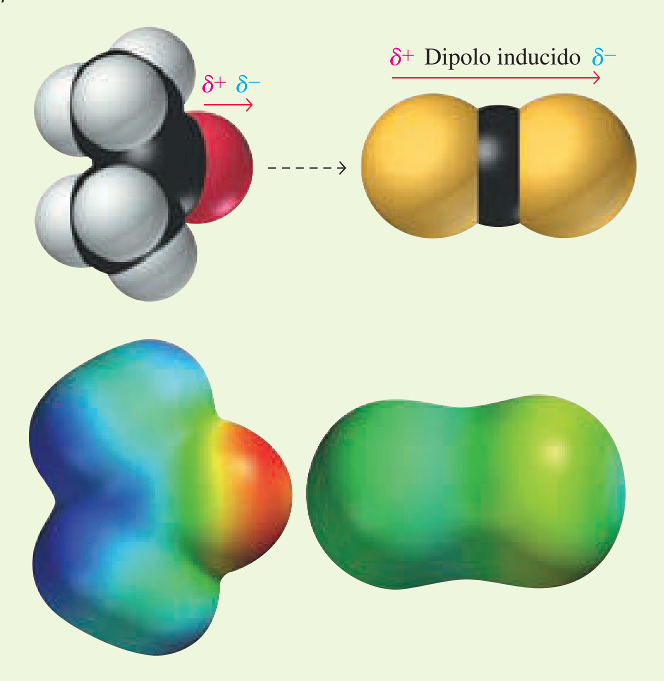
(a) Tolueno **(b)** Ácido oxálico **(c)** Benzaldehído

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿En qué disolvente es probablemente más soluble el yodo sólido, en agua o en tetracloruro de carbono? Explíquelo.

13.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué clase de fuerzas intermoleculares existen en una mezcla de disulfuro de carbono y acetona?

El disulfuro de carbono es una molécula no polar, de forma que en la sustancia pura las únicas fuerzas intermoleculares son las débiles fuerzas de dispersión; el disulfuro de carbono es un líquido volátil. La acetona es una molécula polar y en la sustancia pura las fuerzas dipolo-dipolo son fuertes. La acetona es algo menos volátil que el disulfuro de carbono. En una disolución de acetona en disulfuro de carbono, los dipolos de las moléculas de acetona polarizan las moléculas de disulfuro de carbono, dando lugar a interacciones *dipolo-dipolo inducido.*

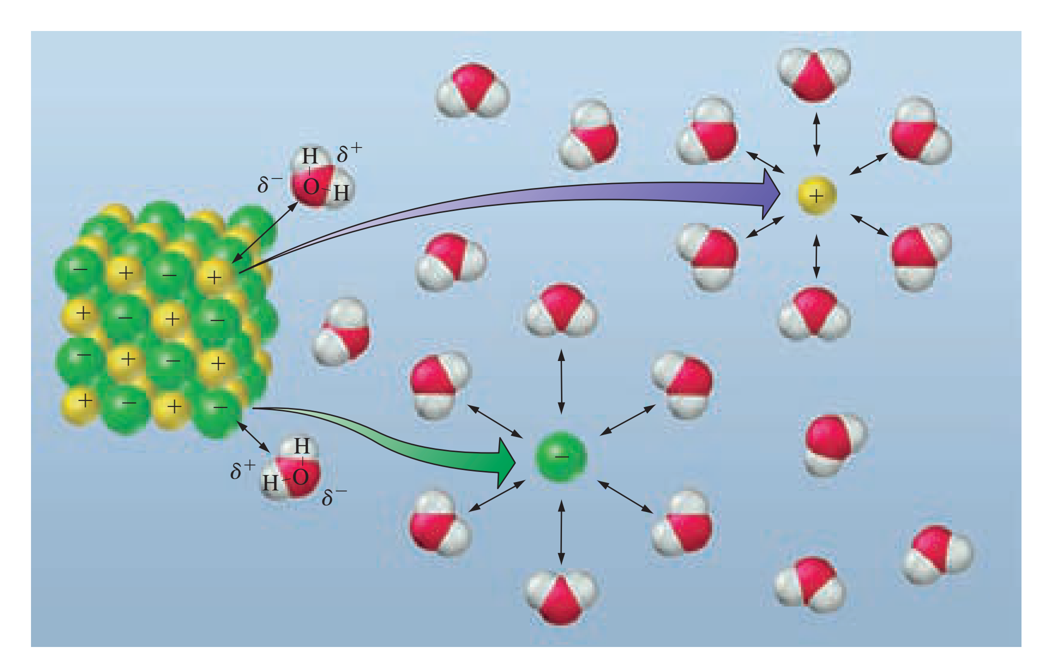


Las fuerzas dipolo-dipolo inducido entre las moléculas de acetona y disulfuro de carbono son más débiles que las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de acetona, haciendo que las moléculas de acetona sean relativamente menos estables en sus disoluciones con disulfuro de carbono que en acetona pura. Como resultado, las mezclas acetona-disulfuro de carbono son disoluciones no ideales.

Formación de disoluciones iónicas

Para establecer los requisitos de energía para la formación de disoluciones acuosas de compuestos iónicos, veamos el proceso representado en la Figura 13.6. Se muestran dipolos de agua agregados alrededor de iones en la superficie de un cristal. Los extremos negativos de los dipolos de agua apuntan hacia los iones positivos y los extremos positivos de los dipolos de agua hacia los iones negativos. Si estas fuerzas de atracción ion-dipolo son suficientemente intensas para vencer las fuerzas de atracción interiónicas en el cristal, tendrá lugar la disolución. Por otra parte, estas fuerzas ion-dipolo continúan actuando en la disolución. Un ion rodeado por un agregado de moléculas de agua se dice que está *hidratado*. La energía *se desprende* cuando los iones se hidratan. Cuanto mayor es la energía de hidratación comparada con la energía necesaria para separar los iones a partir del cristal iónico, será más probable que el sólido iónico se disuelva en agua.

Una vez más puede utilizarse un proceso *hipotético* de tres etapas para describir la disolución de un sólido iónico. La energía necesaria para disociar un mol de un sólido iónico en iones gaseosos separados, proceso endotérmico, tiene el mismo valor que la energía de red, *cambiado de signo*. Se libera energía en las dos etapas siguientes, hidratación de



▲ FIGURA 13.6
Disolución de un cristal iónico en agua
Los factores clave en el proceso de disolución son la formación de agregados de los dipolos de agua alrededor de la superficie del cristal iónico, y la formación de iones hidratados en la disolución.

los cationes y aniones gaseosos. La entalpía de disolución es la suma de estos tres valores de ΔH, descritos a continuación para el NaCl.

◀ La energía de red se discutió en la Sección 12.7.

$$\mathrm{NaCl(s)} \longrightarrow \mathrm{Na^+(g)} + \mathrm{Cl^-(g)} \qquad \Delta H_1 = (-\text{energía de red del NaCl}) > 0$$

$$\mathrm{Na^+(g)} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{Na^+(aq)} \qquad \Delta H_2 = (\text{energía de hidratación del } \mathrm{Na^+}) < 0$$

$$\mathrm{Cl^-(g)} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{Cl^-(aq)} \qquad \Delta H_3 = (\text{energía de hidratación del } \mathrm{Cl^-}) < 0$$

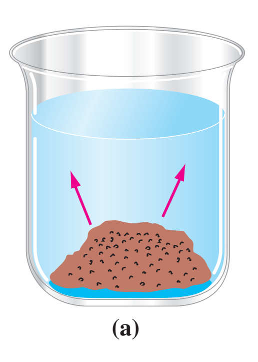
$$\mathrm{NaCl(s)} \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{Na^+(aq)} + \mathrm{Cl^-(aq)} \qquad \Delta_{sol}H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \approx +5 \text{ kJ/mol}$$

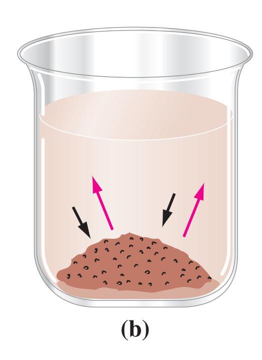
La disolución de cloruro de sodio en agua es *endotérmica*, como también es el caso para la gran mayoría, alrededor del 95 por ciento, de los compuestos iónicos solubles. ¿Por qué se disuelve en agua el NaCl si el proceso es endotérmico? Se podría pensar que un proceso endotérmico no tendrá lugar debido al aumento de la entalpía. Puesto que se observa que el NaCl realmente se disuelve en agua, debe existir otro factor implicado. De hecho, es necesario tomar en consideración *dos* factores para determinar si un proceso tendrá lugar espontáneamente. La variación de entalpía es solamente uno de ellos. El otro factor, que se introducirá en la página 821 y se denomina *entropía*, se refiere a la tendencia natural de las partículas microscópicas, átomos, iones o moléculas a dispersarse en el espacio disponible. La situación de dispersión de las partículas microscópicas en NaCl(aq) comparado con NaCl(s) puro y H_2O(l) compensa el aumento de +5 kJ/mol de la entalpía en el proceso de disolución. En resumen, si el hipotético proceso de tres etapas para la formación de la disolución es *exotérmico* se espera que tenga lugar la disolución; pero también se espera que se forme una disolución para un proceso de disolución endotérmico, siempre que $\Delta_{sol}H$ no sea demasiado grande.

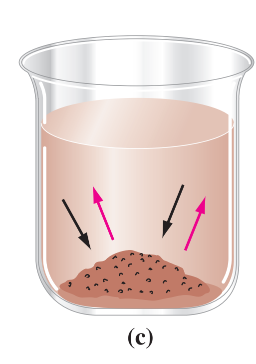
◀ Un error común consiste en suponer que un proceso endotérmico no puede ser espontáneo.

13.4 Formación de la disolución y equilibrio

En la sección previa se describió lo que sucede a nivel molecular o microscópico cuando se forman disoluciones. En esta sección se describirá la formación de la disolución en relación a los fenómenos que pueden observarse realmente, es decir, una visión «macroscópica».



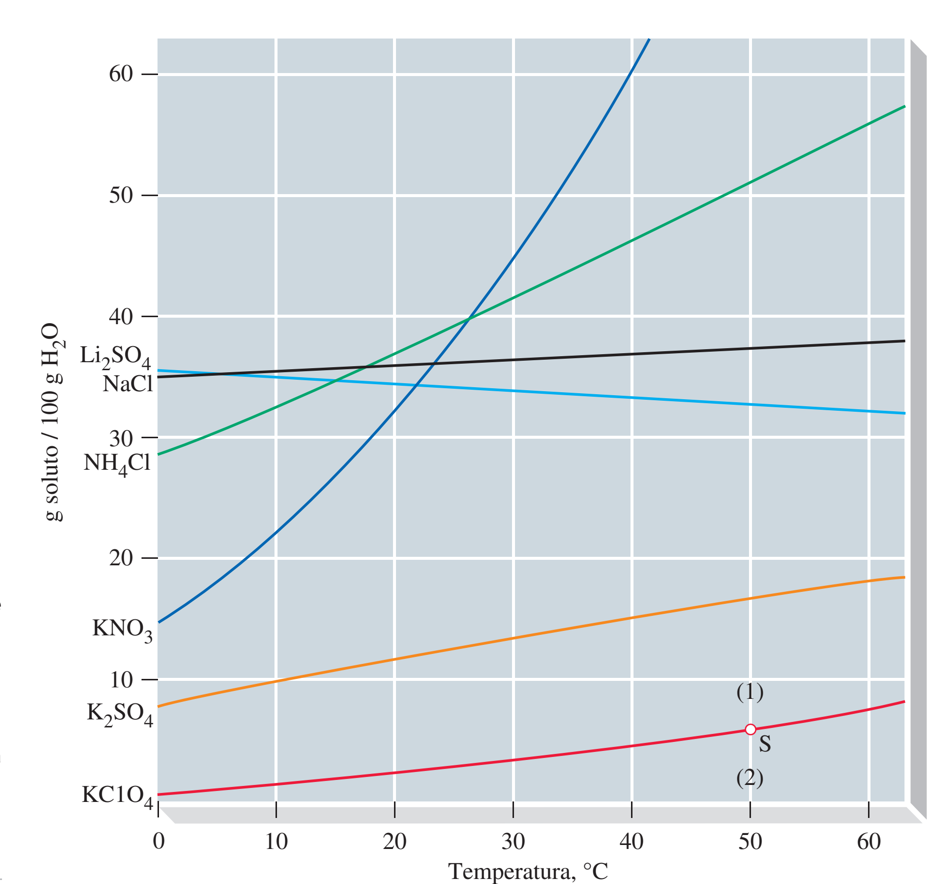




▲ FIGURA 13.7
Formación de una disolución saturada
Las longitudes de las flechas representan la velocidad de disolución (↑) y la velocidad de cristalización (↓). **(a)** Al principio, cuando el soluto se coloca en el disolvente solo tiene lugar la disolución. **(b)** Después, la velocidad de cristalización llega a ser significativa. **(c)** La disolución llega a estar saturada cuando se igualan las velocidades de disolución y de cristalización

La Figura 13.7 sugiere lo que sucede cuando se mezclan un soluto sólido y un disolvente líquido. Al principio solo tiene lugar la disolución, pero pronto llega a ser cada vez más importante el proceso inverso de cristalización, y algunos átomos, iones, o moléculas disueltos vuelven al estado no disuelto. Cuando la disolución y la cristalización tienen lugar a la misma velocidad, la disolución se encuentra en un estado de equilibrio dinámico. La cantidad de soluto disuelto permanece constante con el tiempo, y la disolución se dice que es una **disolución saturada**. La concentración de la disolución saturada se denomina **solubilidad** del soluto en el disolvente dado. La solubilidad varía con la temperatura, y se denomina *curva de solubilidad* a una gráfica solubilidad-temperatura. La Figura 13.8 muestra algunas curvas típicas de solubilidad.

Si al preparar una disolución se parte de menos soluto del que estaría presente en una disolución saturada, el soluto se disuelve completamente, y la disolución es **no saturada**.



◄ FIGURA 13.8
Solubilidad en agua de algunas sales en función de la temperatura
Las solubilidades pueden expresarse de varias formas: como molaridades, porcentaje en masa, o como en la figura, en gramos de soluto por 100 g de H_2O. Para cada curva de solubilidad, como se muestra aquí para el $KClO_4$, los puntos sobre la curva (S) representan disoluciones saturadas. Las regiones por encima de la curva (1) corresponden a disoluciones sobresaturadas y por debajo de la curva (2), a disoluciones no saturadas.

Por otra parte, supongamos que se prepara una disolución saturada a una temperatura y después cambiamos la temperatura hasta un valor para el que la solubilidad es menor (generalmente esto significa una temperatura menor). Normalmente el exceso de soluto cristaliza desde la disolución, pero ocasionalmente todo el soluto puede permanecer en la disolución. Como la cantidad de soluto es mayor que en una disolución saturada, se dice que es una **disolución sobresaturada**. Una disolución sobresaturada es inestable, y si se agregan unos pocos cristales de soluto para servir como partículas sobre las que puede tener lugar la cristalización, el exceso de soluto cristaliza. La Figura 13.8 muestra cómo pueden representarse las disoluciones no saturada y sobresaturada con una curva de solubilidad.

La solubilidad en función de la temperatura

Como observación general, la solubilidad de las sustancias iónicas, *aumenta* al aumentar la temperatura en el 95 por ciento de ellas. Las excepciones a esta generalización tienden a encontrarse entre compuestos que contienen los aniones SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, y PO_4^{3-}.

En el Capítulo 15 se aprenderá a predecir cómo una situación de equilibrio cambia con variables como la temperatura y la presión utilizando el *principio de Le Châtelier*. Una forma de exponer este principio es que el calor añadido a un sistema en equilibrio estimula la absorción de calor o reacción endotérmica. Esto sugiere que cuando $\Delta_{sol}H > 0$, el aumento de la temperatura estimula la disolución y *aumenta* la solubilidad del soluto. A la inversa, si $\Delta_{sol}H < 0$ (exotérmica), la solubilidad *disminuye* al aumentar la temperatura. En este caso la cristalización, al ser endotérmica, está más favorecida que la disolución.

Debe tenerse cuidado al aplicar la relación que acabamos de describir. El valor particular de $\Delta_{sol}H$ que establece si la solubilidad aumenta o disminuye al aumentar la temperatura es el valor asociado con la disolución de una pequeña cantidad de soluto en una disolución que ya está saturada o está muy próxima a serlo. En algunos casos este efecto calorífico es completamente diferente del que se observa añadiendo un soluto al disolvente puro. Por ejemplo, cuando se disuelve NaOH en agua se observa un claro aumento de la temperatura, un proceso *exotérmico*. Este hecho sugiere que la solubilidad del NaOH en agua debe disminuir al aumentar la temperatura. Sin embargo, lo que se observa es que la solubilidad del NaOH en agua *aumenta* al aumentar la temperatura. Esto es debido a que cuando se añade una pequeña cantidad de NaOH a una disolución que está ya próxima a la saturación, se *absorbe* calor, no se desprende*.

Cristalización fraccionada

Los compuestos sintetizados en las reacciones químicas generalmente no son puros, pero el aumento de las solubilidades con la temperatura para la mayoría de los sólidos, proporciona la base para un método sencillo de purificación. Normalmente, el sólido impuro consta de una proporción elevada del compuesto deseado y proporciones menores de las impurezas. Supongamos que tanto el compuesto como las impurezas son solubles en un disolvente particular y que se prepara una disolución concentrada a una temperatura elevada. Después se enfría la disolución concentrada. A temperaturas más bajas la disolución llega a ser saturada en el compuesto deseado. El exceso de compuesto cristaliza. Las impurezas permanecen en la disolución debido a que la temperatura es aún demasiado elevada para que estas cristalicen†. Este método de purificación de un sólido se denomina **cristalización fraccionada** o **recristalización** y se describe en la Figura 13.9. El Ejemplo 13.4 ilustra cómo se pueden utilizar las curvas de solubilidad para predecir el resultado de una cristalización fraccionada.

▲ FIGURA 13.9
Recristalización de KNO_3
Cristales incoloros de KNO_3 procedentes de una disolución acuosa de KNO_3 y $CuSO_4$ (como impureza). El color azul pálido de la disolución se produce por los iones Cu^{2+}, que permanecen en disolución.

* El sólido en equilibrio con Na(OH)(aq) saturado en un intervalo de temperaturas alrededor de 25 °C es $NaOH \cdot H_2O(s)$. Realmente lo que se ha estado discutiendo es la dependencia de la solubilidad de este hidrato con la temperatura.

† Este es el comportamiento habitual, pero a veces una o más impurezas pueden formar una disolución sólida con el compuesto que está recristalizando. En estos casos la recristalización sencilla no puede utilizarse como un método de purificación.

EJEMPLO 13.4 Aplicación de los datos de solubilidad a la cristalización fraccionada

Se prepara una disolución disolviendo 95 g de NH_4Cl en 200,0 g de H_2O a 60 °C. (**a**) ¿Qué masa de NH_4Cl recristalizará cuando se enfría la disolución hasta 20 °C? (**b**) ¿Cómo puede mejorarse el rendimiento de NH_4Cl?

Planteamiento

Es necesario conocer la solubilidad de NH_4Cl a 20 °C y a 95 °C. Los datos requeridos se obtienen a partir de la Figura 13.8, que muestra la solubilidad de varias sales en función de la temperatura.

Resolución

(a) A partir de la Figura 13.8 se observa que la solubilidad del NH_4Cl a 20 °C es 37 g de NH_4Cl/100 g de H_2O. La cantidad de NH_4Cl en la disolución saturada a 20 °C es

$$200{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{37 \text{ g } NH_4Cl}{100 \text{ g } H_2O} = 74 \text{ g } NH_4Cl$$

La masa recristalizada de NH_4Cl es 95 − 74 = 21 g NH_4Cl.

(b) El rendimiento de NH_4Cl en (a) es más bien bajo, 21 g, de 95 g, o el 22 por ciento. Puede mejorarse: (1) La disolución a 60 °C, si bien es concentrada, no está saturada. Una disolución saturada a 60 °C tiene 55 g de NH_4Cl/100 g de H_2O. Así, los 95 g de NH_4Cl necesitan menos de 200,0 g de H_2O para preparar una disolución saturada. A 20 °C, una cantidad menor de disolución saturada tendría menos NH_4Cl que en (a), y el rendimiento de NH_4Cl recristalizado sería mayor. (2) En lugar de enfriar la disolución hasta 20 °C, se puede enfriar hasta 0 °C. Ahora la solubilidad del NH_4-Cl es menor que a 20 °C, y debe recristalizar más sólido. (3) Otra posibilidad adicional es partir de una disolución a una temperatura mayor de 60 °C, por ejemplo, próxima a 100 °C. La masa de agua necesaria para la disolución saturada sería menor que a 60 °C. Observe que las opciones (1) y (3) requieren cambiar las condiciones utilizando una cantidad distinta de agua de la especificada originalmente.

Conclusión

La cantidad de sal disuelta puede aumentarse aumentando el volumen del disolvente o aumentando la temperatura. Recuerde que la operación de cristalización fraccionada mejora cuando las cantidades de impurezas son pequeñas y la curva de solubilidad del soluto deseado aumenta rápidamente con la temperatura.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule la cantidad de NH_4Cl que se obtendría si se siguen las indicaciones (1) y (2) del Ejemplo 13.4(b). (*Sugerencia:* utilice los datos de la Figura 13.8. ¿Qué masa de agua se necesita para conseguir una disolución saturada que contenga 95 g de NH_4Cl a 60 °C?)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice la Figura 13.8 para examinar las curvas de solubilidad de las tres sales de potasio: $KClO_4$, K_2SO_4 y KNO_3. Si las disoluciones saturadas de cada una de estas sales a 40 °C se enfrían hasta 20 °C, clasifique las sales en orden del porcentaje de rendimiento más alto para la recristalización.

13.5 Solubilidad de los gases

¿Por qué burbujea un bote de refresco recién abierto, y por qué deja de burbujear después de un tiempo? Para responder a preguntas como estas se necesita comprender las solubilidades de los gases. Como se verá en esta sección, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los gases es generalmente diferente del observado para solutos sólidos. Además, la presión de un gas afecta mucho a su solubilidad.

Efecto de la temperatura

No es posible hacer una generalización que incluya todos los aspectos acerca del efecto de la temperatura sobre las solubilidades de los gases en diferentes disolventes. No obstante, es realmente cierto que las solubilidades de la mayoría de los gases en agua *disminuyen* al aumentar la temperatura. Esto es cierto por ejemplo, para el N_2(g) y O_2(g), los componentes mayoritarios del aire, y la del mismo aire (*véase* la Figura 13.10). Este hecho ayuda a explicar por qué muchas especies de peces solo pueden sobrevivir en agua fría. En agua templada no hay suficiente aire (oxígeno) disuelto para mantenerlos vivos.

Para disoluciones de gases en disolventes orgánicos, la situación es a menudo la inversa de la que acabamos de describir; esto es, los gases pueden ser más solubles a temperaturas más altas. El comportamiento de la solubilidad de los gases nobles en agua es más complejo. La solubilidad de estos gases disminuye al aumentar la temperatura, alcanzan-

do un mínimo a una cierta temperatura; después tiende a invertirse el sentido de la variación de la solubilidad, el gas es más soluble al aumentar la temperatura. Por ejemplo, para el helio a 1 atm de presión, este mínimo de solubilidad en agua se alcanza a 35 °C.

Efecto de la presión

La presión afecta a la solubilidad de un gas en un líquido mucho más que la temperatura. El químico inglés William Henry (1775-1836) encontró que *la solubilidad de un gas aumenta a medida que la presión del gas se aumenta*. Una expresión matemática de la **ley de Henry** es

$$C = k \times P_{gas} \qquad \textbf{(13.2)}$$

En esta ecuación, C representa la solubilidad de un gas en un disolvente determinado, P_{gas} es la presión parcial del gas sobre la disolución, y k es una constante de proporcionalidad. Para evaluar la constante de proporcionalidad k es necesario tener una medida de la solubilidad del gas a una presión y temperatura conocidas. Por ejemplo, la solubilidad en agua del $N_2(g)$ a 0 °C y 1,00 atm es 23,54 mL de N_2 por litro. La constante de la ley de Henry, k, es

$$k = \frac{C}{P_{gas}} = \frac{23{,}54 \text{ mL } N_2/L}{1{,}00 \text{ atm}}$$

Supongamos que se desea aumentar la solubilidad del $N_2(g)$ hasta un valor de 100,0 mL de N_2 por litro. La Ecuación (13.2) sugiere que para lograrlo se puede aumentar la presión de $N_2(g)$ sobre la disolución. Esto es,

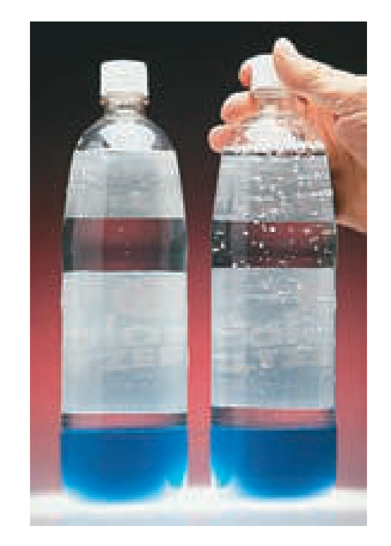
$$P_{N_2} = \frac{C}{k} = \frac{100{,}0 \text{ mL } N_2/L}{(23{,}54 \text{ mL } N_2/L)/1{,}00 \text{ atm}} = 4{,}25 \text{ atm}$$

En ocasiones es necesario cambiar las unidades utilizadas para expresar la solubilidad de un gas al mismo tiempo que se cambia la presión. Esta variación se ilustra en el Ejemplo 13.5.

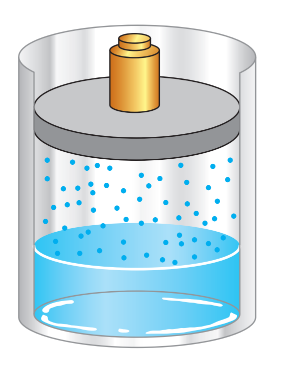
La ley de Henry se puede racionalizar de la siguiente forma: en una disolución saturada, la velocidad de evaporación de moléculas de gas desde la disolución y la velocidad de condensación de moléculas de gas en la disolución son iguales. Estas velocidades dependen del número de moléculas por unidad de volumen. Al aumentar la presión en el sistema, aumenta el número de moléculas por unidad de volumen en el estado gaseoso, a través de un aumento en la presión del gas, y el número de moléculas por unidad de volumen debe aumentar también en la disolución, a través de un aumento en la concentración. La Figura 13.11 ilustra este razonamiento.

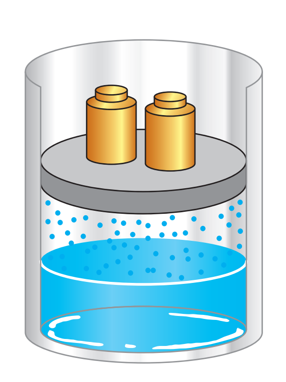
Una aplicación práctica de la ley de Henry se observa en los refrescos con gas. El gas disuelto es dióxido de carbono, y cuanto mayor es la presión de gas mantenida sobre la bebida carbónica, más se disuelve el CO_2. Cuando se abre un bote de bebida carbónica, se pierde algo de gas. A medida que disminuye la presión de gas sobre la disolución, el CO_2 disuelto es expulsado normalmente con suficiente rapidez para producir burbujeo. En los vinos espumosos el CO_2 disuelto se encuentra también bajo presión, pero el CO_2 se produce por un proceso de fermentación dentro de la botella, en lugar de ser añadido artificialmente como en la bebida carbónica.

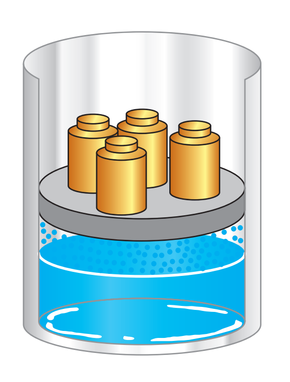
▲ FIGURA 13.10
Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los gases
El aire disuelto en agua se desprende a medida que se calienta el agua, incluso a temperaturas muy por debajo del punto de ebullición.



▲ Una botella de agua carbonatada (gaseosa) sin abrir está bajo una presión elevada de $CO_2(g)$. Si se abre la botella, la presión se reduce rápidamente y se desprende un poco de $CO_2(g)$ de la disolución en forma de burbujas.







◀ FIGURA 13.11
Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas
La concentración de gas disuelto (indicado por la intensidad del color), es proporcional a la presión del gas sobre la disolución (indicado por la densidad de los puntos).

EJEMPLO 13.5 Utilización de la ley de Henry

A 0 °C y una presión de O_2 de 1,00 atm, la solubilidad del O_2(g) en agua es 48,9 mL de O_2 por litro. ¿Cuál es la molaridad del O_2 en una disolución acuosa saturada cuando el O_2 está sometido a su presión parcial normal en aire, de 0,2095 atm?

Planteamiento

Considere que el problema tiene dos partes. (1) Determine la molaridad de la disolución saturada de O_2 a 0 °C y 1 atm. (2) Utilice la ley de Henry en la forma indicada anteriormente.

Resolución

Determine la molaridad del O_2 a 0 °C cuando $P_{O_2} = 1$ atm.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}0489\ \text{L O}_2 \times \dfrac{1\ \text{mol O}_2}{22{,}4\ \text{L O}_2\ (\text{STP})}}{1\ \text{L disolución}} = 2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2$$

Calcule la constante de la ley de Henry.

$$k = \frac{C}{P_{\text{gas}}} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2}{1{,}00\ \text{atm}}$$

Aplique la ley de Henry.

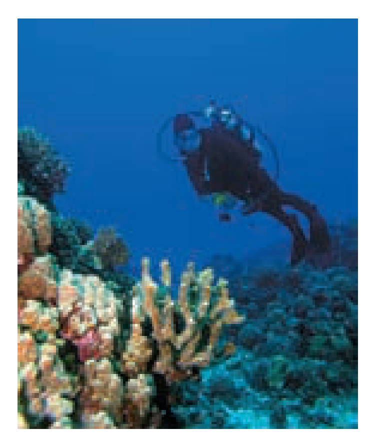
$$C = k \times P_{\text{gas}} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3}\ \text{M O}_2}{1{,}00\ \text{atm}} \times 0{,}2095\ \text{atm} = 4{,}57 \times 10^{-4}\ \text{M O}_2$$

Conclusión

Cuando se resuelven problemas que implican solutos gaseosos en una disolución en la que el soluto se encuentra a concentración muy baja, utilice la ley de Henry.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos del Ejemplo 13.5 para determinar la presión parcial del O_2 sobre una disolución acuosa a 0 °C sabiendo que contiene 5,00 mg de O_2 por 100,0 mL de disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO B: En un manual de datos se encuentra que la solubilidad del monóxido de carbono en agua a 0 °C y 1 atm de presión es 0,0354 mL de CO por mililitro de H_2O. ¿Cuál debería ser la presión del CO(g) sobre la disolución para obtener una concentración 0,0100 M de CO?



▲ Para evitar una situación dolorosa y peligrosa de apoplejía por cambios bruscos de presión, los buceadores no deben ascender a la superficie demasiado rápidamente desde grandes profundidades.

Bucear en la profundidad del mar nos proporciona una vez más otro ejemplo de la ley de Henry. Los buceadores deben llevar un suministro de aire para respirar mientras permanecen bajo el agua. Si permanecen sumergidos durante un cierto tiempo, los buceadores deben respirar aire comprimido. Sin embargo, el aire a alta presión es mucho más soluble en la sangre y otros fluidos corporales que el aire a presiones normales. Cuando un buceador vuelve a la superficie, el exceso de N_2(g) disuelto se desprende de los fluidos del cuerpo como finas burbujas. Cuando el ascenso a la superficie se hace demasiado rápidamente, el N_2 se difunde fuera de la sangre demasiado rápidamente causando fuerte dolor en las extremidades y articulaciones, probablemente por interferencia con el sistema nervioso. Esta situación peligrosa, conocida como «borrachera de las profundidades», puede evitarse si el buceador asciende muy lentamente o permanece un tiempo en una cámara de descompresión. Otro método eficaz es sustituir el aire comprimido por una mezcla de helio-oxígeno. El helio es menos soluble en la sangre que el nitrógeno.

La ley de Henry (*véase* la Ecuación 13.2) falla para gases a presiones elevadas; también falla si el gas se ioniza en agua o reacciona con agua. Por ejemplo, a 20 °C y con $P_{HCl} = 1$ atm, una disolución saturada de HCl(aq) es aproximadamente 20 M. Pero para preparar HCl 10 M no es necesario mantener $P_{HCl} = 0{,}5$ atm sobre la disolución, ni es $P_{HCl} = 0{,}05$ atm sobre HCl 1 M. Ni siquiera es posible detectar HCl(g) sobre HCl 1 M por su olor. La razón de no poder detectarlo es que el HCl se ioniza en disoluciones acuosas, y en disoluciones diluidas, prácticamente no hay moléculas de HCl.

$$\text{HCl (g)} \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La ley de Henry se aplica solamente al equilibrio entre las moléculas de un gas y las mismas *moléculas* en disolución.

13.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cree que la ley de Henry funciona mejor para disoluciones de HCl(g) en benceno, C_6H_6, que para disoluciones de HCl(g) en agua? Si es así, ¿por qué?

13.6 Presión de vapor de las disoluciones

La separación de unos compuestos de otros es una tarea a la que los químicos se enfrentan frecuentemente. Si los compuestos son líquidos volátiles, a menudo esta separación puede lograrse por *destilación*. Para comprender el proceso de la destilación, se necesita tener alguna información sobre las presiones de vapor de las disoluciones. Además, el conocimiento de las presiones de vapor de las disoluciones nos permite tratar otras propiedades importantes de la disolución, como puntos de ebullición, puntos de fusión y presiones osmóticas.

Para simplificar la discusión, se considerarán solo disoluciones que contienen dos componentes, un disolvente A y un soluto B. En la década de 1880 el químico francés F. M. Raoult encontró que un soluto disuelto *disminuye* la presión de vapor del disolvente. La **ley de Raoult** establece que la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente sobre una disolución ideal, P_A, es el producto de la fracción molar del disolvente en la disolución, x_A, y la presión de vapor del disolvente puro a la temperatura dada, P_A°.

$$P_A = x_A P_A^\circ \qquad (13.3)$$

La Ecuación (13.3) se refiere a la observación de Raoult de que un soluto disuelto disminuye la presión de vapor del disolvente porque, si $x_A + x_B = 1{,}00$, x_A debe ser menor que 1,00, y P_A debe ser menor que P_A°. Estrictamente hablando, la ley de Raoult se aplica solo a disoluciones ideales y a todos los componentes volátiles de las disoluciones. Sin embargo, incluso en disoluciones no ideales, la ley funciona razonablemente bien para el *disolvente* en disoluciones *diluidas*, por ejemplo, las disoluciones en las que $x_{solv} > 0{,}98$. Una discusión más detallada de la ley de Raoult requiere la noción de entropía, que se mencionó brevemente al final de la Sección 13.3. Sin embargo, mejor que intentar la explicación ahora, es esperar hasta la Sección 19.3, después de haber hablado de la entropía.

13.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un enunciado alternativo de la ley de Raoult es que la disminución en fracción de la presión de vapor del disolvente, $(P_A^\circ - P_A)/P_A^\circ$, es igual a la fracción molar del soluto o solutos, x_B. Demuestre que este enunciado es equivalente a la Ecuación (13.3).

Equilibrio líquido-vapor. Disoluciones ideales

Los resultados de los Ejemplos 13.6 y 13.7, junto a datos semejantes para otras disoluciones benceno-tolueno, se han representado en la Figura 13.12. Esta figura consta de cuatro líneas, tres rectas y una curva, que cubren todo el intervalo de concentraciones.

La línea roja muestra cómo varía la presión de vapor del benceno con la composición de la disolución. Debido a que el benceno obedece la ley de Raoult en las disoluciones benceno-tolueno, la línea roja tiene por ecuación $P_{benc} = x_{benc} P_{benc}^\circ$. La línea azul muestra como varía la presión de vapor del tolueno con la composición de la disolución e indica que el tolueno también obedece la ley de Raoult. La línea negra de trazos muestra cómo varía la presión de vapor *total* con la composición de la disolución. ¿Ha observado que cada valor de la presión representado por esta línea negra es igual a la suma de las presiones de las dos líneas rectas situadas debajo? Así, el punto 3 representa la presión de vapor total (punto 1 + punto 2) de una disolución benceno-tolueno en la que $x_{benc} = 0{,}500$ (*véase* el Ejemplo 13.6).

EJEMPLO 13.6 Predicción de la presión de vapor de disoluciones ideales

Las presiones de vapor de benceno y tolueno puros a 25 °C son 95,1 y 28,4 mmHg, respectivamente. Se prepara una disolución en la que las fracciones molares de benceno y tolueno son ambas 0,500. ¿Cuáles son las presiones parciales del benceno y del tolueno sobre esta disolución? ¿Cuál es la presión de vapor total?

Planteamiento

En la Figura 14.4 vimos que las disoluciones de benceno-tolueno son ideales. Es de esperar que la ley de Raoult se aplique a ambos componentes de la disolución.

Solución

$$P_{benc} = x_{benc}P^{\circ}_{benc} = 0{,}500 \times 95{,}1 \text{ mmHg} = 47{,}6 \text{ mmHg}$$
$$P_{tol} = x_{tol}P^{\circ}_{tol} = 0{,}500 \times 28{,}4 \text{ mmHg} = 14{,}2 \text{ mmHg}$$
$$P_{total} = P_{benc} + P_{tol} = 47{,}6 \text{ mmHg} + 14{,}2 \text{ mmHg} = 61{,}8 \text{ mmHg}$$

Conclusión

En este ejemplo se ha supuesto que las disoluciones son ideales, lo cual permite utilizar la ley de Raoult. Se observa que la presión de vapor de cada componente disminuye debido a la presencia del otro componente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Las presiones de vapor de hexano y pentano puros a 25 °C son 149,1 mmHg y 508,5 mmHg, respectivamente. Si una disolución de hexano–pentano tiene una fracción molar de hexano de 0,750, ¿cuáles son las presiones de vapor de hexano y pentano sobre la disolución? ¿Cuál es la presión de vapor total?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule las presiones de vapor de benceno, C_6H_6, y tolueno, C_7H_8, y la presión total a 25 °C sobre una disolución con *masas* iguales de los dos líquidos. Utilice los datos de presión de vapor dados en el Ejemplo 13.6.

EJEMPLO 13.7 Cálculo de la composición del vapor en equilibrio con una disolución líquida

¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución benceno-tolueno del Ejemplo 13.6?

Planteamiento

Se pide encontrar la fracción molar de benceno y de tolueno en el vapor. A partir del Ejemplo 13.6 se conoce la presión de vapor de benceno puro y de tolueno puro. Se ha calculado ya la presiones parciales de vapor; ahora es necesario aplicar la definición de fracción molar.

Resolución

El cociente entre cada presión parcial y la presión total es la fracción molar de ese componente en el vapor. (Esta es otra aplicación de la Ecuación 6.17.) La composición en fracción molar del vapor es

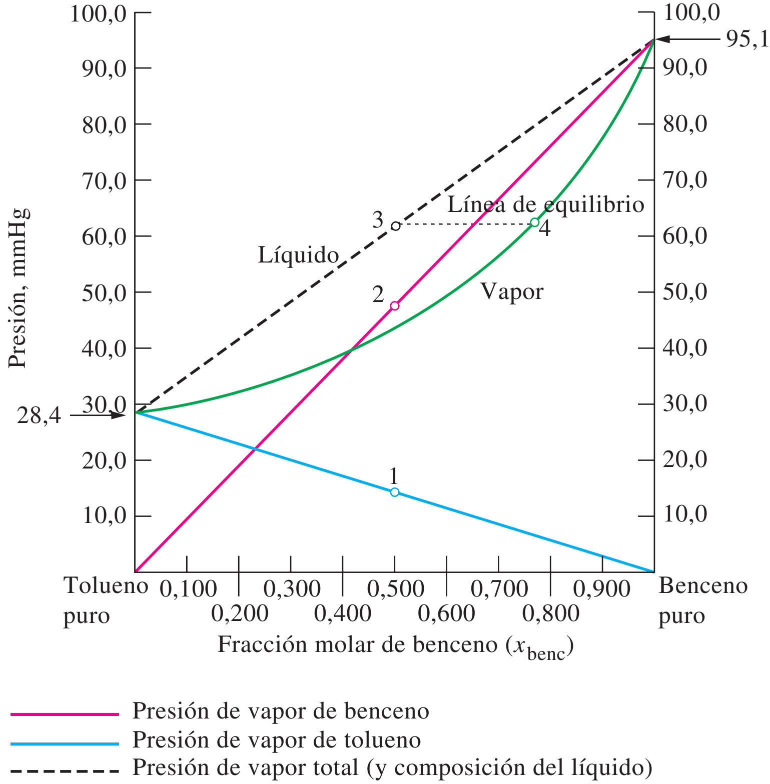
$$x_{benc} = \frac{P_{benc}}{P_{total}} = \frac{47{,}6 \text{ mmHg}}{61{,}8 \text{ mmHg}} = 0{,}770$$
$$x_{tol} = \frac{P_{tol}}{P_{total}} = \frac{14{,}2 \text{ mmHg}}{61{,}8 \text{ mmHg}} = 0{,}230$$

Conclusión

La fracción molar de benceno en el vapor es 0,770, mientras que en el líquido la fracción molar de benceno es 0,5. Para el tolueno la fracción molar en el vapor es 0,230, mientras que en el líquido la fracción molar de tolueno es 0,5. Esta diferencia en fracción molar de la composición del vapor producida por la diferencia en las presiones de vapor de los dos componentes es el concepto clave de la destilación fraccionada, que se discute a continuación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución hexano-pentano descrita en el Ejemplo práctico 13.6A?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución benceno-tolueno descrita en el Ejemplo práctico 13.6B?



◀ FIGURA 13.12
Equilibrio líquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 25 °C
En este diagrama, las presiones parciales y la presión de vapor total se representan en función de las composiciones del vapor y la disolución.

Como se calculó en el Ejemplo 13.7, el vapor en equilibrio con una disolución en la que $x_{benc} = 0{,}500$ aún es más rico en benceno. El vapor tiene $x_{benc} = 0{,}770$ (punto 4). La línea que une los puntos 3 y 4 se denomina una *línea de equilibrio*. Imagine que establece una serie de líneas de equilibrio a través del intervalo de composición. Los extremos del vapor de estas líneas de equilibrio pueden unirse para formar la curva verde de la Figura 13.12. A partir de la situación relativa de las curvas de líquido y vapor, puede verse que para disoluciones ideales de dos componentes, *la fase vapor es más rica que la fase líquida en el componente más volátil.*

13.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Describa un caso en el que en un diagrama como el de la Figura 13.12 las curvas de líquido y vapor deben converger en una curva sencilla. ¿Es probable que exista un caso así?

Destilación fraccionada

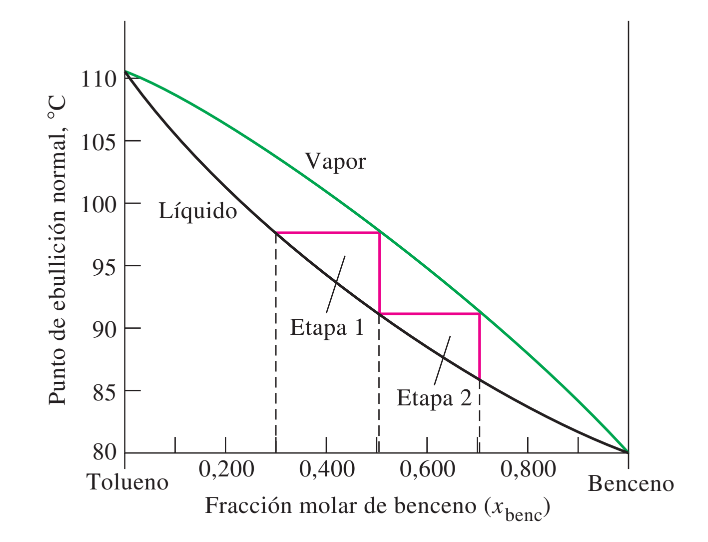
Vamos a ver de forma diferente, un equilibrio líquido-vapor en mezclas de benceno-tolueno. En lugar de representar las presiones de vapor en función de las composiciones de la disolución y del vapor, vamos a representar la temperatura de ebullición normal, temperatura a la que la presión de vapor *total* de la disolución es 1 atm. El gráfico resultante se muestra en la Figura 13.13. Este gráfico es útil para explicar la **destilación fraccionada**, un procedimiento de separación de líquidos volátiles de los que no lo son.

Observe que el gráfico empieza a una temperatura alta, 110,6 °C, el punto de ebullición del tolueno y termina a una temperatura más baja, 80,0 °C, el punto de ebullición del benceno. Esta situación es la inversa de la Figura 13.12. Además, aquí la curva del vapor se encuentra por encima de la curva del líquido en la Figura 13.13, no por debajo como en el caso de la Figura 13.12.

La Figura 13.13 indica que una disolución de benceno-tolueno con $x_{benc} = 0{,}30$ hierve a una temperatura de 98,6 °C y está en equilibrio con un vapor en el que $x_{benc} = 0{,}51$. Imagine que se extrae algo de ese vapor y se enfría hasta que se condensa a líquido. Este nuevo líquido tendrá $x_{benc} = 0{,}51$ y representa el final de la etapa 1 en la Figura 13.13. Ahora imagine que se repite el proceso, es decir, que se evapora la disolución con $x_{benc} = 0{,}51$ y

RECUERDE

que la posición de las dos curvas en los diagramas de equilibrio líquido-vapor es tal que el vapor es más rico que el líquido, en el componente más volátil. El componente más volátil es el de presión de vapor más alta o punto de ebullición más bajo.



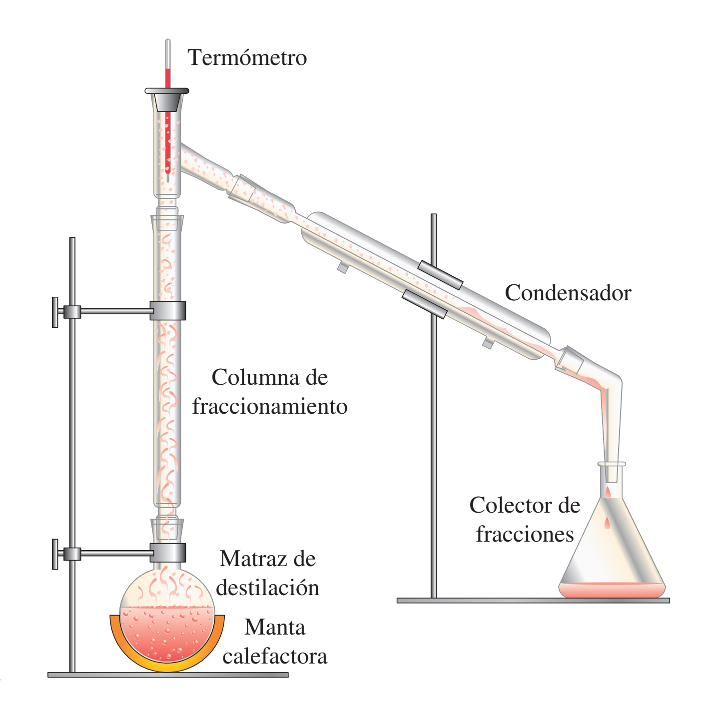
▶ FIGURA 13.13
Equilibrio líquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 1 atm
En este diagrama se representan los puntos de ebullición normal de las disoluciones en función de la composición del vapor y de la disolución.

▲ La destilación fraccionada se utiliza en muchos procesos industriales

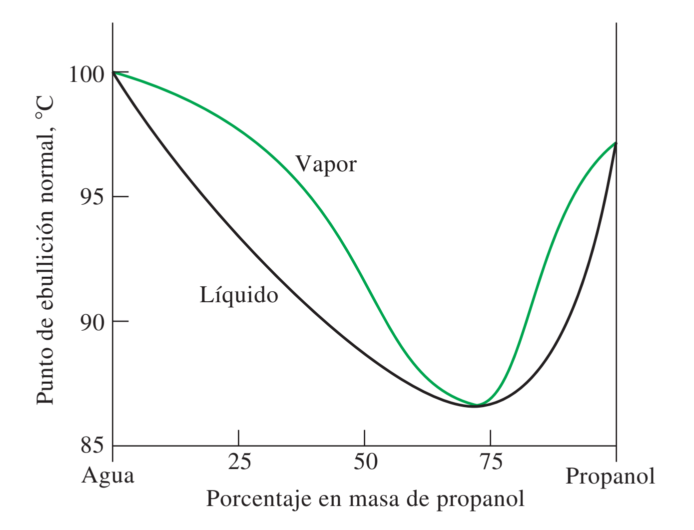
se condensa el vapor. El nuevo líquido al final de la etapa 2 tiene $x_{benc} = 0{,}71$. Repitiendo el ciclo, el vapor se hace progresivamente más rico en benceno. Como se muestra en la Figura 13.14, las disoluciones hirviendo en equilibrio con su vapor, pueden separarse en una larga columna denominada *columna de destilación fraccionada*, en la que las temperaturas de equilibrio se ordenan desde la más baja en la parte alta de la columna, hasta la más alta en la parte inferior. El componente más volátil de la disolución sale de la parte alta de la columna como un vapor que se condensa a líquido y se recoge. El componente menos volátil se concentra en el matraz, la parte más baja de la columna. La destilación fraccionada de una disolución de muchos componentes volátiles como el petróleo, puede realizarse de forma que los componentes se retiran de la parte alta de la columna y se condensan, uno por uno.

Equilibrio líquido-vapor. Disoluciones no ideales

Para disoluciones no ideales el diagrama del equilibrio líquido-vapor no puede construirse de la forma sencilla ilustrada en la Figura 13.12. Por ejemplo, las presiones de vapor en disoluciones de acetona-cloroformo son *más bajas* que las predichas para disoluciones ideales y las temperaturas de ebullición son correspondientemente *más altas* de lo previsto. Por el contrario, en disoluciones de acetona-disulfuro de carbono las presiones de vapor son más altas que las predichas y los puntos de ebullición son correspondiente-



▶ FIGURA 13.14
Destilación fraccionada
La columna de fraccionamiento se rellena con cuentas de vidrio o bolas de acero inoxidable. Inicialmente, cuando el vapor sube desde el matraz y se encuentra estos objetos más fríos, se condensa a líquido. Cuando las cuentas o bolas se calientan, el frente de equilibrio líquido-vapor sube progresivamente por la columna. Enseguida, el equilibrio líquido vapor se produce en toda la columna, pero cambiando continuamente la temperatura de equilibrio desde las regiones más calientes, en la parte inferior de la columna, a las más frías en la parte superior. El vapor que sale de la parte superior de la columna se condensa a líquido en el condensador de agua fría. La primera fracción recogida contiene el componente más volátil (punto de ebullición más bajo). Las fracciones posteriores son de líquidos menos volátiles. Los componentes menos volátiles (puntos de ebullición más altos) permanecen como residuo en el matraz de destilación.



◀ FIGURA 13.15
Un azeótropo de punto de ebullición mínimo
Una disolución de propanol en agua, que tiene 71,69 por ciento de $CH_3CH_2CH_2OH$, en masa, es un azeótropo, y tiene un punto de ebullición más bajo que cualquier otra disolución de estos dos componentes. En la destilación fraccionada, las disoluciones que tienen *menos de* 71,69 por ciento alcohol, conducen al azeótropo y agua como productos finales. Las disoluciones con *más de* 71,69 por ciento alcohol producen el azeótropo y el alcohol. En los dos casos, el azeótropo se recoge en el condensador (*véase* la Figura 14.14), y el otro componente permanece en el matraz.

mente más bajos. En la Figura 13.5 se observó que las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son mayores que entre moléculas semejantes en mezclas de acetona-cloroformo. Es razonable esperar que los componentes en dichas disoluciones muestren una tendencia menor a evaporarse y tengan presiones de vapor menores que las predichas. Con disoluciones de acetona-disulfuro de carbono la situación es la inversa: las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son más débiles que entre moléculas semejantes. Esto conduce a tendencias mayores a la evaporación y a presiones de vapor más elevadas que las predichas por la ley de Raoult.

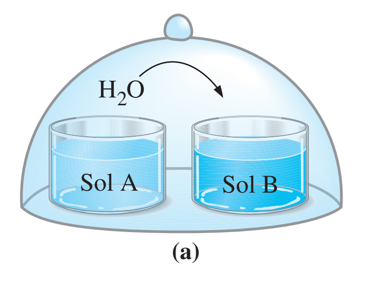
Si las desviaciones del comportamiento de disolución ideal son suficientemente grandes, algunas disoluciones pueden tener presiones de vapor que pasan a través de un máximo o un mínimo en los gráficos de presión de vapor-composición. Al mismo tiempo, sus puntos de ebullición pasan por un mínimo o un máximo en los gráficos de puntos de ebullición-composición. Las disoluciones correspondientes a estos máximos o mínimos hierven a una temperatura constante y producen un vapor que tiene la *misma* composición que el líquido. Estas disoluciones, se denominan **azeótropos.** El diagrama de puntos de ebullición de un azeótropo de punto de ebullición mínimo se ilustra en la Figura 13.15.

Uno de los azeótropos más conocidos es la disolución de 96,0 por ciento, en masa, de etanol (C_2H_5OH) y 4,0 por ciento de agua y que tiene un punto de ebullición de 78,174 °C. El etanol puro tiene un punto de ebullición de 78,3 °C. Las disoluciones diluidas de etanol-agua pueden destilarse para producir el azeótropo, pero el agua restante no puede eliminarse por destilación ordinaria. Como consecuencia de ello, la mayor parte del etanol utilizado en el laboratorio o en la industria tiene únicamente 96,0 por ciento de C_2H_5OH. Para obtener C_2H_5OH absoluto o del 100por ciento, se necesitan procedimientos especiales.

13.7 Presión osmótica

En la sección anterior se han destacado las disoluciones que contienen un disolvente volátil y un soluto volátil. Otro tipo común de disolución es el que tiene un disolvente volátil, como el agua, y uno o más solutos *no volátiles*, como la glucosa, sacarosa, o urea. La ley de Raoult es todavía aplicable al disolvente en dichas disoluciones, la presión de vapor del disolvente disminuye.

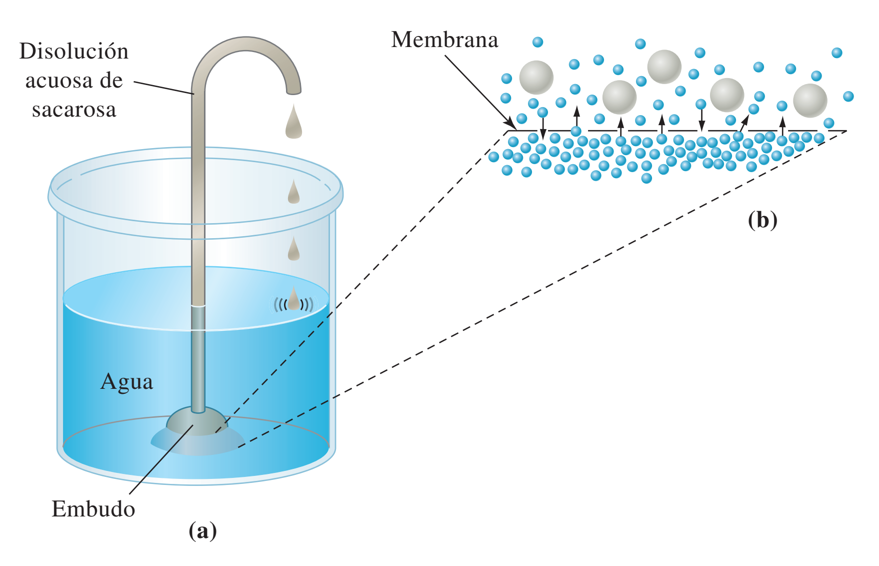
En la Figura 13.16(a) se representan dos disoluciones acuosas, denominadas A y B, de un soluto no volátil dentro del mismo recinto. La flecha curvada indica que el agua se evapora desde A y se condensa en B. ¿Cuál es la fuerza conductora de este hecho? Debe ser que la presión de vapor del H_2O sobre A es mayor que sobre B. La disolución A es más diluida; tiene una fracción molar mayor de H_2O. ¿Cuánto durará esta transferencia continua de agua? La disolución A se concentra más según pierde agua y la disolución B se hace más diluida a medida que gana agua. Cuando la fracción molar de H_2O sea la misma en ambas disoluciones, la transferencia neta de H_2O se detiene.



(a)

(b)

▲ FIGURA 13.16
Observación de la dirección del flujo del vapor de agua.
(a) El agua pasa en forma de vapor, de la disolución más diluida (mayor fracción molar de H_2O) a la disolución más concentrada.
(b) El vapor de agua en el aire se condensa sobre el cloruro de calcio hexahidratado sólido, $CaCl_2{\cdot}6\,H_2O$. El agua líquida disuelve algo del sólido. El resultado eventual puede ser una disolución no saturada.



▲ FIGURA 13.17
Descripción de la ósmosis.
(a) Las moléculas de agua pasan a través de los poros de la membrana y producen una presión dentro del tubo que hace que la disolución suba y salga hacia fuera. Después de un cierto tiempo, la disolución dentro del tubo se hace más diluida y el agua pura de fuera se convierte en una disolución de sacarosa. El flujo de líquido se para cuando la composición de las disoluciones separadas por la membrana han llegado a ser casi iguales. **(b)** Sección aumentada de la membrana que muestra sus propiedades semipermeables: las moléculas de agua (representadas por pequeñas esferas azules) cruzan la membrana libremente, mientras que las moléculas de sacarosa (representadas por grandes esferas grises) no pueden cruzar la membrana.

Un fenómeno parecido tiene lugar cuando el $CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$ se expone al aire (*véase* la Figura 13.16b). El vapor de agua del aire se condensa sobre el sólido, y el sólido empieza a disolverse, un fenómeno conocido como *delicuescencia*. Para que un sólido experimente delicuescencia, la presión parcial de vapor del agua en el aire debe ser mayor que la presión de vapor del agua sobre una disolución acuosa saturada del sólido. Esta condición la satisfacen a menudo algunos sólidos bajo condiciones de una humedad relativa adecuada. La delicuescencia del $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ tiene lugar cuando la humedad relativa excede de 32 por ciento. (La humedad relativa se describió en Atención a… 6: La atmósfera de la Tierra).

Como en el caso que se acaba de describir, la Figura 13.17 ilustra también el flujo de moléculas de disolvente. Sin embargo, aquí el flujo no es a través de la fase vapor. Una disolución acuosa de sacarosa (azúcar) en un largo tubo de vidrio se separa de agua pura mediante una membrana semipermeable (solamente permeable al agua). Las moléculas de agua pueden pasar a través de la membrana en ambas direcciones, y lo hacen. Pero debido a que la concentración de moléculas de agua es *mayor* en el agua pura que en la disolución, hay un flujo neto desde el agua pura hasta la disolución. Este flujo neto, denominado **ósmosis**, es la razón por la que la disolución asciende por el tubo. Cuanto más concentrada es la disolución de sacarosa, mayor es el ascenso de la disolución.

► Las membranas semipermeables son materiales, como vejigas de cerdo, pergamino o celofán, que contienen poros submicroscópicos. Los poros permiten pasar las moléculas de disolvente pero no las del soluto.

13.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Describa las semejanzas y las diferencias entre el fenómeno dibujado en las Figuras 13.16(a) y 13.17.

Aplicando una presión a la disolución de sacarosa disminuye el flujo neto de agua a través de la membrana hasta la disolución. Con una presión suficientemente elevada el flujo neto interno de agua puede detenerse totalmente. La presión necesaria para detener el flujo osmótico se denomina **presión osmótica** de la disolución. Para una disolución de sacarosa del 20 por ciento, esta presión es aproximadamente de 15 atm. La magnitud de la presión osmótica depende únicamente del *número* de partículas de soluto por

unidad de volumen de la disolución. No depende de la naturaleza del soluto. Las propiedades de esta clase, cuyos valores dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto en la disolución y *no* del tipo de soluto, se denominan **propiedades coligativas**. La siguiente ecuación funciona bastante bien para calcular presiones osmóticas de disoluciones *diluidas* de no electrolitos. La presión osmótica se representa por el símbolo π; R es la constante de los gases (0,08206 atm L mol^{-1} K^{-1}); y T es temperatura Kelvin. El término n representa la cantidad de soluto, en moles, y V es el volumen, en litros, de disolución. Observe que esta ecuación es semejante a la ecuación para la ley de los gases ideales. Sin embargo, en este caso es conveniente reordenar términos para obtener la Ecuación (13.4). Entonces, la relación n/V es la *molaridad* de la disolución, representada por el símbolo M.

◀ La disminución de la presión de vapor, de acuerdo con la ley de Raoult para disoluciones ideales, es también una propiedad coligativa.

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V}RT = M \times RT \qquad (13.4)$$

◀ La modificación necesaria para aplicar la Ecuación (13.4) a disoluciones de electrolitos se trata en la Sección 13.9.

La diferencia de presión de 18 mmHg que se calculó en el Ejemplo 13.8 es fácil de medir. Corresponde a una altura de disolución alrededor de 25 cm. Esto significa que se puede utilizar fácilmente la medida de la presión osmótica para la determinación de masas molares cuando se trata de disoluciones muy diluidas o solutos con masas molares elevadas (o ambas). El Ejemplo 13.9 muestra cómo pueden utilizarse las medidas de presión osmótica para calcular la masa molar.

EJEMPLO 13.8 Cálculo de la presión osmótica

¿Cuál es la presión osmótica a 25 °C de una disolución de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa) 0,0010 M?

Planteamiento

Solamente se precisa sustituir los datos en la Ecuación (13.4).

Resolución

$$\pi = \frac{0{,}0010 \text{ mol} \times 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ L}}$$

$$\pi = 0{,}024 \text{ atm (18 mmHg)}$$

Conclusión

A una concentración muy baja, hay una cantidad apreciable de presión osmótica. Este hecho se utiliza cuando se mide la masa molar de polímeros y biopolímeros.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la presión osmótica a 25 °C de una disolución acuosa que contiene 1,50 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 125 mL de disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué masa de urea $[CO(NH_2)_2]$ debe disolverse en 225 mL de disolución para obtener una presión osmótica de 0,015 atm a 25 °C.

EJEMPLO 13.9 Determinación de una masa molar a partir de medidas de presión osmótica

Una muestra de 50,00 mL de una disolución acuosa contiene 1,08 g de seroalbúmina humana, una proteína del plasma sanguíneo. La disolución tiene una presión osmótica de 5,85 mmHg a 298 K. ¿Cuál es la masa molar de la albúmina?

Planteamiento

Es necesario utilizar la presión osmótica para determinar la masa molar de una proteína, la seroalbúmina humana, en una disolución.

(continúa)

Resolución

Primero es necesario expresar la presión osmótica en atmósferas.

$$\pi = 5{,}85 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 7{,}70 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

Ahora se puede modificar la ecuación básica para la presión osmótica, indicando el número de moles de soluto (n) como la masa del soluto (m) dividida por su masa molar (M), y se resuelve la ecuación para (M).

$$\pi V = nRT \qquad \pi V = \frac{m}{M}RT \qquad M = \frac{mRT}{\pi V}$$

Se obtiene el valor de M sustituyendo los datos dados en la última ecuación, asegurándose que las unidades se cancelen para proporcionar g/mol como la unidad de M.

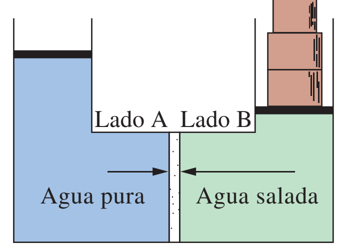
$$M = \frac{1{,}08 \text{ g} \times 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{7{,}70 \times 10^{-3} \text{ atm} \times 0{,}0500 \text{ L}} = 6{,}86 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

Conclusión

Incluso cuando la disolución es relativamente diluida, el conocimiento de la presión osmótica ayudará a determinar la masa molar de la seroalbúmina humana.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La creatinina es un producto del metabolismo del nitrógeno y puede utilizarse para proporcionar una indicación de la función renal. Una muestra de 4,04 g de creatinina se disuelve en agua suficiente para obtener 100,0 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es 8,73 mmHg a 298 K. ¿Cuál es la masa molar de la creatinina?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál debe ser la presión osmótica a 37,0 °C en una disolución acuosa que contiene 2,12 g de seroalbúmina humana en 75,00 mL de agua a 37.0 °C? Utilice la masa molar obtenida en el Ejemplo 13.9.



▲ FIGURA 13.18
Desalinización del agua de mar por ósmosis inversa
La membrana es permeable para el agua pero no para los iones. El flujo normal de agua es desde el lado A al lado B. Si se ejerce una presión sobre el lado B que supera la presión osmótica del agua salada, se produce un flujo neto de agua en la dirección *opuesta*, desde el agua salada al agua pura. La longitud de las flechas representa la magnitud del flujo de las moléculas de agua en cada dirección.

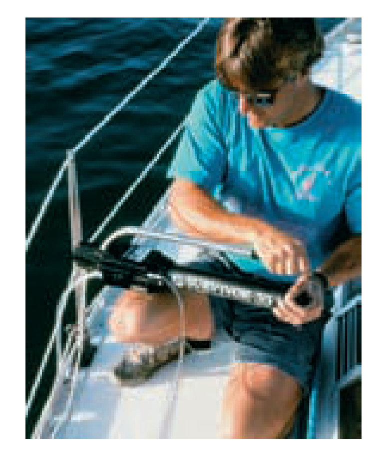
Aplicaciones prácticas

Algunos de los mejores ejemplos de ósmosis están asociados con organismos vivos. Por ejemplo, los glóbulos rojos de la sangre o hematíes. Si se colocan los glóbulos rojos en agua pura, las células se dilatan y en ocasiones estallan como consecuencia del agua que penetra en ellas por ósmosis. La presión osmótica asociada al fluido que hay dentro de la célula es equivalente a la de una disolución de NaCl(aq) 0,92 por ciento (masa/volumen). Así, si se colocan células en una disolución (salina) de cloruro de sodio de esta concentración, no se producirá un flujo neto de agua a través de la membrana celular y la célula permanece estable. Una disolución como esa se dice que es *isotónica*. Si se colocan células en una disolución de concentración mayor que 0,92 por ciento de NaCl, el agua fluye fuera de las células y las células se contraen. Se dice que la disolución es *hipertónica*. Si la concentración de NaCl es menor que 0,92 por ciento, la disolución es *hipotónica* y el agua fluye dentro de las células. Los fluidos que se inyectan vía intravenosa en pacientes para combatir la deshidratación o para suministrar nutrientes deben ajustarse de manera que sean isotónicos con la sangre. La presión osmótica de los fluidos debe ser la misma que la de una disolución de NaCl 0,92 por ciento (masa/volumen).

Una aplicación reciente de la ósmosis ilustra la definición de la presión osmótica. En el dispositivo mostrado en la Figura 13.18, suponga que en el lado derecho (lado B) se aplica una presión que es menor *que* la presión osmótica del agua salina. El flujo neto de moléculas de agua a través de la membrana será desde el lado A al lado B y normalmente tie-

► Un glóbulo rojo en una disolución hipertónica (izquierda), una disolución isotónica (centro) y una disolución hipotónica (derecha).

ne lugar la ósmosis. Este es el proceso de *ósmosis*. Si se aplica una presión mayor que la presión osmótica en el lado B, se puede producir un flujo neto de agua en la dirección *inversa*, desde el agua salina hacia el agua pura. Esta es la situación conocida como **ósmosis inversa**. La ósmosis inversa puede utilizarse para la *desalinización* del agua de mar, para proporcionar agua potable en situaciones de emergencia o como una fuente efectiva de agua urbana. Otra aplicación de la ósmosis inversa es la eliminación de sustancias disueltas en las aguas residuales industriales o urbanas antes de arrojarlas al medio ambiente.



▲ Una pequeña unidad de ósmosis inversa para desalinizar agua de mar.

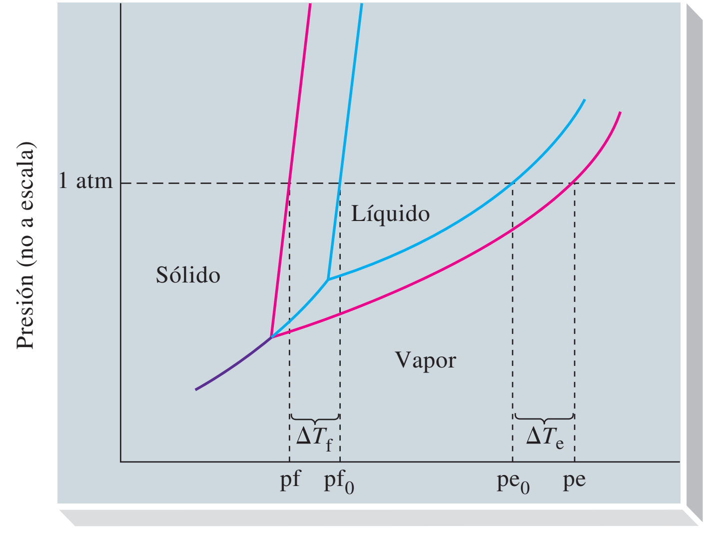
13.8 Descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición de las disoluciones de no electrolitos

En la Sección 13.6 se examinó el descenso de la presión de vapor de un disolvente producido por un soluto disuelto. El descenso de la presión de vapor no se mide tan frecuentemente como algunas propiedades directamente relacionadas con él. En la Figura 13.19 las curvas azules representan las curvas de la presión de vapor, de la fusión, y de la sublimación en el diagrama de fases para un disolvente puro. Las curvas rojas representan las curvas de la presión de vapor y de la fusión del disolvente en una disolución. En color morado se muestra la curva de sublimación para el disolvente sólido que se congela a partir de la disolución. En la Figura 13.19 hay dos suposiciones implícitas. Una es que el soluto no es volátil, y la otra es que el sólido que se congela a partir de la disolución es el disolvente puro. Para muchas mezclas estas condiciones se satisfacen fácilmente*.

◀ En la Figura 13.19 las energías Gibbs del sólido y del vapor no cambian con la adición de un soluto a la fase líquida. Sin embargo, al añadir soluto al líquido disminuye la energía Gibbs de la disolución. Por consiguiente, para restablecer el equilibrio, las curvas S-L y L-V se desplazan hasta menores y mayores valores de T, respectivamente. Esto puede considerarse como un ejemplo del principio de Le Châtelier.

La curva de la presión de vapor de la disolución (en rojo) corta a la curva de sublimación a una temperatura menor que la del disolvente puro. La curva de fusión sólido-líquido, debido a que se inicia en la intersección de las curvas de sublimación y de presión de vapor, está desplazada también a temperaturas más bajas. Ahora recuerde cómo se establecen los puntos de fusión y los puntos de ebullición normales en un diagrama de fases. Son las temperaturas a las que una línea a $P = 1$ atm corta a las curvas de fusión y de presión de vapor, respectivamente. En la Figura 13.19 se han señalado cuatro puntos de corte, los puntos de congelación y los puntos de ebullición del disolvente puro y del disolvente en una disolución. El punto de congelación del disolvente en la disolución *desciende*, y el punto de ebullición se *eleva*.

La medida en que el punto de congelación disminuye o el punto de ebullición aumenta es proporcional a la fracción molar del soluto, igual que la disminución de la presión de vapor.



◀ FIGURA 13.19
Descenso de la presión de vapor por un soluto no volátil
El punto de fusión normal y el punto de ebullición normal del disolvente puro son pf_0 y pe_0, respectivamente. Los puntos correspondientes en la disolución son pf y pe. Se señalan el descenso del punto de fusión, ΔT_f, y la elevación del punto de ebullición, ΔT_e. Debido a que se supone que el soluto no es soluble en el disolvente sólido, la curva de sublimación del disolvente no se ve afectada por la presencia de soluto en la fase líquida de la disolución. Es decir esta curva es la misma para los dos diagramas de fase.

* La Ecuación (13.5) para el descenso del punto de congelación se aplica incluso cuando el soluto es volátil.

TABLA 13.2 Constantes del descenso del punto de fusión y elevación del punto de ebullición[a]

Disolvente	Punto de congelación normal, °C	K_f, °C m^{-1}	Punto de ebullición normal, °C	K_b, °C m^{-1}
Ácido acético	16,6	3,90	118	3,07
Benceno	5,53	5,12	80,10	2,53
Nitrobenceno	5,7	8,1	210,8	5,24
Fenol	41	7,27	182	3,56
Agua	0,00	1,86	100,0	0,512

[a] Los valores corresponden a las depresiones del punto de congelación y las elevaciones del punto de ebullición, en grados Celsius, causada por 1 mol de partículas de soluto disuelto en 1 kg de disolvente en una solución ideal.

En disoluciones *diluidas* la fracción molar del soluto es proporcional a su molalidad, de manera que puede escribirse

$$\Delta T_f = -K_f \times m \qquad \textbf{(13.5)}$$

$$\Delta T_b = K_b \times m \qquad \textbf{(13.6)}$$

RECUERDE

que el descenso del punto de congelación (ΔT_f) se define como $T - T_f$, donde T es el punto de congelación del la disolución y T_f el punto de congelación del disolvente puro, y, análogamente, la elevación del punto de ebullición (ΔT_e) se define como $T - T_e$, donde T_e es el punto de ebullición del disolvente puro. Así, es evidente la necesidad del signo negativo en la Ecuación (13.5).

En estas ecuaciones ΔT_f e ΔT_e son el descenso del punto de fusión y el aumento del punto de ebullición, respectivamente; m es la molalidad del soluto; y K_f y K_e son las constantes de proporcionalidad. El valor de K_f depende del punto de fusión, de la entalpía de fusión y de la masa molar del disolvente. El valor de K_e depende del punto de ebullición, entalpía de vaporización y masa molar del disolvente. Las unidades de K_f y K_e son °C m^{-1}, y puede considerarse que sus valores representan el descenso del punto de fusión y la elevación del punto de ebullición, respectivamente, para una disolución 1 m. Sin embargo, en la práctica las Ecuaciones (13.5) y (13.6) fallan con frecuencia para disoluciones con concentraciones alrededor de 1 m. La Tabla 13.2 incluye algunos valores de K_f y K_e.

Históricamente, los químicos han utilizado el conjunto de propiedades coligativas, disminución de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, y la presión osmótica, para cálculos de masas moleculares. En el Ejemplo 13.9 se demostró cómo se hacía este cálculo utilizando presiones osmóticas. El Ejemplo 13.10 muestra cómo el descenso del punto de congelación puede utilizarse para calcular una masa molar y, con información adicional, una fórmula molecular. Para ayudar a comprender cómo se hace esto, se presenta un procedimiento de tres etapas en forma de respuestas a tres cuestiones separadas. En otros casos, debe estar dispuesto a desarrollar su propio procedimiento en etapas.

13.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿En qué aspecto importante cambiaría la Figura 13.19 si estuviera basada en el diagrama de fases del agua en lugar del caso general mostrado? ¿Debería esperarse, no obstante, una elevación del punto de ebullición y un descenso del punto de congelación?

► La modificación necesaria para aplicar estas ecuaciones a disoluciones de electrolitos se discute en la Sección 13.9.

El cálculo de la masa molar por descenso del punto de congelación o aumento del punto de ebullición tiene sus limitaciones. Primero, las Ecuaciones (13.5) y (13.6) se aplican únicamente a disoluciones diluidas de no electrolitos, normalmente con concentraciones mucho menores de 1 m. Esto requiere utilizar termómetros especiales de manera que puedan medirse temperaturas con gran precisión, del orden de ±0,001 °C. Debido a que los puntos de ebullición dependen de la presión barométrica, las medidas precisas requieren que la presión se mantenga constante. Como consecuencia, el aumento del punto de ebullición no se utiliza demasiado. La precisión del método del descenso del punto de congelación puede mejorarse utilizando un disolvente con un valor mayor

EJEMPLO 13.10 Determinación de una fórmula molecular a partir de datos de puntos de congelación

La nicotina, extraída a partir de las hojas de tabaco, es un líquido completamente miscible con agua a temperaturas inferiores a 60 °C. (**a**) ¿Cuál es la *molalidad* de la nicotina en una disolución acuosa que empieza a congelarse a −0,450 °C? (**b**) Si esta disolución se obtiene disolviendo 1,921 g de nicotina en 48,92 g de H_2O, ¿cuál debe ser la masa molar de la nicotina? (**c**) El análisis de los productos de la combustión muestra que la nicotina contiene 74,03 por ciento de C; 8,70 por ciento de H; y 17,27 por ciento de N, en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular de la nicotina?

Planteamiento

(a) Se puede calcular la molalidad de la nicotina utilizando la Ecuación (13.5) con el valor de K_f para el agua incluido en la Tabla 13.2. **(b)** Una vez que se conoce la molalidad, puede utilizarse la definición de molalidad, pero con una molalidad conocida (0,242 *m*) y una masa molar del soluto desconocida (M). **(c)** Para establecer la fórmula empírica de la nicotina es necesario utilizar el método del Ejemplo 3.5.

Resolución

(a) Observe que $T_f = -0{,}450$ °C, y que $\Delta T_f = -0{,}450\ °C - 0{,}000\ °C = -0{,}450\ °C$.

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{-K_f} = \frac{-0{,}450\ °C}{-1{,}86\ °C\ m^{-1}} = 0{,}242\ m$$

(b) Indique la masa molar como *x* en g/mol. El número de moles contenidos en una muestra de 1,921 g es 1,921 g × (1 mol / *x* g) = (1,921 / *x*) mol. De este modo,

$$\text{molalidad} = \frac{1{,}921\ x^{-1}}{0{,}04892\ \text{kg agua}} = 0{,}242\ \text{mol (kg agua)}^{-1}$$

$$x = 162$$

La masa molar es 162 g/mol.

(c) Este cálculo se deja como un ejercicio a realizar. El resultado que debe obtener es C_5H_7N. La masa fórmula basada en esta fórmula empírica es 81 u. La masa molecular obtenida a partir de la masa molar en la parte (b) es exactamente dos veces este valor, 162 u. La fórmula molecular es dos veces C_5H_7N, es decir $C_{10}H_{14}N_2$.

Conclusión

La utilización de los datos de puntos de congelación es otra técnica experimental que puede utilizarse para obtener las propiedades químicas de una sustancia. En este ejemplo se ha conseguido calcular la fórmula molecular a partir de la disminución del punto de congelación y de una cantidad conocida de sustancia disuelta en un disolvente. Observe que aquí se utilizó agua como disolvente; sin embargo, pueden utilizarse otros disolventes en experimentos de puntos de congelación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La vitamina B_2, riboflavina, es soluble en agua. Si se disuelven 0,833 g de riboflavina en 18,1 g de H_2O, la disolución resultante tiene un punto de congelación de −0,227 °C. (**a**) ¿Cuál es la molalidad de la disolución? (**b**) ¿Cuál es la masa molar de la riboflavina? (**c**) ¿Cuál es la fórmula molecular de la riboflavina si el análisis de los productos de la combustión muestra que contiene 54,25 por ciento de C; 5,36 por ciento de H; 25,51 por ciento de O; y 14,89 por ciento de N?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una disolución acuosa 0,205 *m* de urea [$CO(NH_2)_2$] se encuentra que hierve a 100,025 °C. La presión barométrica predominante ¿es superior o inferior a 760,0 mmHg? (*Sugerencia:* ¿a qué temperatura predeciría que empieza a hervir la disolución si la presión atmosférica fuera de 760,0 mmHg?)

de K_f que el del agua. Por ejemplo, para el ciclohexano $K_f = 20{,}0\ °C\ m^{-1}$ y para el alcanfor $K_f = 37{,}7\ °C\ m^{-1}$.

Aplicaciones prácticas

El anticongelante típico de automóvil es el etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$. Es una buena idea introducir siempre la mezcla de etilenglicol-agua en el sistema de refrigeración para proporcionar protección en cualquier situación atmosférica. En verano el etilenglicol ayuda a la elevación del punto de ebullición del agua y a prevenir la ebullición en el sistema de refrigeración.

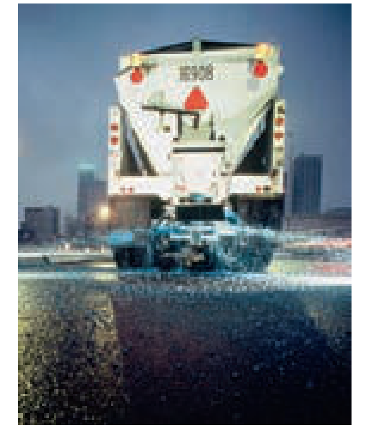
Los productores de cítricos enfrentados a una amenaza conocida de helada saben que deben tomar medidas preventivas solamente si las temperaturas descienden por debajo de 0 °C en varios grados. El jugo de la fruta lleva en disolución suficientes solutos para rebajar el punto de congelación en uno o dos grados. Los productores saben también que

▲ El agua rociada sobre un cítrico desprende su calor de fusión al congelarse en una capa de hielo que actúa como un aislante térmico: Durante un cierto tiempo, la temperatura permanece a 0 °C. El jugo de la fruta, que tiene un punto de congelación por debajo de 0 °C, se protege de la congelación.

▲ Un anticongelante típico para quitar el hielo a las alas de los aviones es el propilenglicol, $CH_3CH(OH)CH_2OH$ diluido con agua y dispersado en caliente y a alta presión.

deben proteger los limones antes que las naranjas debido a que las limones tienen una concentración menor de solutos disueltos (azúcares) que las naranjas.

Pueden utilizarse sales como NaCl para preparar una *mezcla frigorífica*, una mezcla utilizada para enfriar o congelar algo. Un ejemplo es la mezcla de hielo y NaCl(s) utilizada para congelar el helado en una preparación casera. La mezcla tiene un punto de fusión mucho menor que el hielo puro. Puesto que la mezcla frigorífica está a una temperatura bastante menor de 0 °C, es fácil congelar la mezcla de azúcar y leche con la que se fabrica el helado. El NaCl es útil también para eliminar el hielo en las carreteras. Es eficaz en la fusión del hielo a temperaturas tan bajas como −21 °C (−6 °F). Este es el punto de congelación más bajo de una disolución de NaCl(aq).



▲ Disminuyendo el punto de congelación del agua en las carreteras.

13.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué imagina que el punto de congelación de NaCl(aq) no desciende más de −21 °C, independientemente de que mucho más NaCl(aq) se añada al agua?

13.9 Disoluciones de electrolitos

El estudio de las conductividades eléctricas de las disoluciones contenido en la Sección 5.1 supuso retroceder al trabajo realizado por el químico sueco Svante Arrhenius para su tesis doctoral (1883). La opinión predominante en ese momento era que los iones se forman solo por el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, Arrhenius llegó a la conclusión de que en algunos casos los iones existen en una sustancia sólida y llegan a disociarse unos de otros cuando el sólido se disuelve en agua. Este es el caso, por ejemplo, del NaCl. En otros casos, como el HCl, los iones no existen en la sustancia pero se forman cuando se disuelve en agua. En cualquier caso, la electricidad no es necesaria para producir iones.

Si bien Arrhenius desarrolló su teoría de la disociación electrolítica para explicar las conductividades eléctricas de las disoluciones, fue capaz de aplicarla más ampliamente. Uno de sus primeros éxitos fue la explicación de ciertos valores anómalos de las propiedades coligativas señalados por el químico holandés Jacobus van't Hoff (1852-1911).

Propiedades coligativas anómalas

Ciertos solutos producen un efecto mayor que el esperado sobre las propiedades coligativas. Por ejemplo, considere una disolución acuosa 0,0100 *m*. La disminución del punto de congelación prevista para esta disolución es

$$\Delta T_f = -K_f \times m = -1{,}86\ °C\ m^{-1} \times 0{,}0100\ m = -0{,}0186\ °C$$

Se espera que la disolución tenga un punto de congelación de −0,0186 °C. Si la disolución 0,0100 m es de urea, el punto de congelación medido es precisamente alrededor de −0,0186 °C. Sin embargo, si la disolución 0,0100 m es de NaCl el punto de congelación medido es aproximadamente −0,0361 °C.

Van't Hoff definió el factor i como la razón entre el valor medido de una propiedad coligativa y el valor esperado si el soluto es un no electrolito. Para NaCl 0,0100 m,

◀ Más adelante en esta sección, se explica por qué el valor de i determinado experimentalmente para NaCl 0,0100 m es 1,94 en lugar de 2.

$$i = \frac{\text{medido } \Delta T_f}{\text{esperado } \Delta T_f} = \frac{-0{,}0361\ °\text{C}}{-1{,}86\ °\text{C}\ m^{-1} \times 0{,}0100\ m} = 1{,}94$$

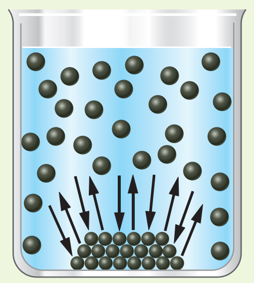
13.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Existe una interpretación molecular para la disminución del punto de congelación de un disolvente por un soluto?

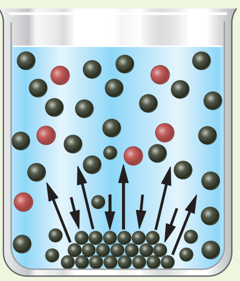
Cuando coexisten las fases sólida y líquida de una sustancia pura a una temperatura determinada, ocurren dos procesos. Primero, las moléculas de líquido que chocan con el sólido, a veces son capturadas y añadidas a la fase sólida. Al mismo tiempo, las moléculas en la superficie del sólido, a veces son despedidas y entran en la fase líquida. Hay un estado de equilibrio dinámico en el que, en cualquier momento, el número de moléculas que dejan la superficie del sólido coincide con el número de moléculas que entran al sólido desde la fase líquida. No hay cambio neto incluso aunque las moléculas individuales continúen moviéndose entre las fases.

Ahora, imagine que se añade un soluto al líquido coexistiendo con su fase sólida. En la disolución que se forma sobre la fase sólida, las moléculas de soluto sustituyen a algunas moléculas de disolvente y, como consecuencia, un volumen determinado de disolución contiene un número más pequeño de moléculas de disolvente que el mismo volumen de disolvente puro. El equilibrio dinámico entre el disolvente líquido y sólido que existió en el disolvente puro se rompe porque un menor número de moléculas de disolvente en el líquido pueden alcanzar la superficie del sólido en un tiempo determinado. La velocidad con que las moléculas dejan la fase líquida se reduce y ya no se iguala a la velocidad con que las moléculas dejan la fase sólida pura. Sin embargo, al enfriarse la disolución, se restablece el equilibrio dinámico porque simultáneamente se reduce el número de moléculas que tienen suficiente energía para salir de la superficie del sólido y aumenta el número de moléculas en la fase líquida con energía cinética suficientemente pequeña para ser capturadas por el sólido. La temperatura de equilibrio rebajada corresponde al descenso del punto de congelación.

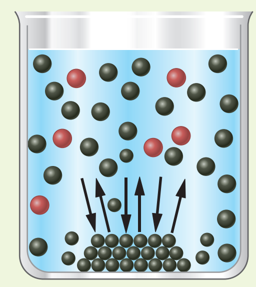
Aunque esta interpretación cinético-molecular del descenso del punto de congelación es atractiva, el fenómeno se describe mejor mediante el concepto termodinámico de entropía, que se introducirá en el Capítulo 19.



Equilibrio en el punto de congelación del disolvente



Equilibrio interrumpido por el soluto añadido al disolvente



Equilibrio restaurado a una temperatura menor

▲ Visualización molecular del descenso del punto de congelación. La adición de soluto al disolvente líquido no cambia la velocidad de escape de las moléculas desde la fase sólida pero disminuye la velocidad a la que las moléculas de disolvente pueden entrar en la fase sólida. El equilibrio dinámico entre el disolvente sólido y líquido se altera y solo puede restablecerse a una temperatura más baja.

▲ **Svante Arrhenius (1859-1927)** En la época en que Arrhenius ganó el premio Nobel de química (1903), sus aportaciones se describieron así: «los químicos no los reconocen como química, ni los físicos como física. De hecho constituyen un puente entre ambas disciplinas». El campo de la química física tuvo sus orígenes en el trabajo de Arrhenius.

La teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius nos permite explicar los valores diferentes del factor i de Van't Hoff para diferentes solutos. Para solutos como urea, glicerina y sacarosa (todos no electrolitos), $i = 1$. Para un electrolito fuerte como el NaCl, que produce *dos* moles de iones en disolución por mol de soluto disuelto, debe esperarse que el efecto sobre el descenso del punto de congelación sea dos veces mayor que para un no electrolito. Debe esperarse que $i = 2$. Análogamente, para $MgCl_2$ nuestra expectativa debe ser que $i = 3$. Para el ácido débil CH_3COOH (ácido acético), que está solo ligeramente ionizado en disolución acuosa, se espera que i sea un poco mayor que 1 pero no aproximadamente igual a dos.

▶ El agua pura no conduce la corriente eléctrica. ¿Por qué debe tenerse cuidado con la electricidad cuando se está cerca de agua? No es por el agua sino por los electrolitos que están disueltos en el agua.

Este tratamiento sugiere que las Ecuaciones (13.4), (13.5) y (13.6) deben volver a escribirse todas en la forma

$$\pi = i \times M \times RT$$
$$\Delta T_f = -i \times K_f \times m$$
$$\Delta T_b = i \times K_b \times m$$

Si estas ecuaciones se utilizan para no electrolitos, simplemente sustituya $i = 1$. Para electrolitos fuertes, prediga un valor para i, como se sugiere en el Ejemplo 13.11.

Atracciones interiónicas

A pesar de sus éxitos iniciales, las deficiencias de la teoría de Arrhenius se hicieron evidentes. Las conductividades eléctricas de disoluciones concentradas de electrolitos fuertes no son tan elevadas como se esperaba, y los valores del factor i de Van't Hoff dependen de las concentraciones de la disolución, como se muestra en la Tabla 13.3. Si los electrolitos fuertes

EJEMPLO 13.11 Predicción de las propiedades coligativas para disoluciones de electrolitos

Prediga el punto de congelación de la disolución acuosa de $MgCl_2$ 0,00145 m.

Planteamiento

Se utilizará una ecuación de descenso de punto de congelación modificada en la que se incluye el factor i de van't Hoff. En primer lugar se observa que $MgCl_2$ es una sal que se disocia totalmente cuando se disuelve en agua. Se calcula así el valor de i para $MgCl_2$. Esto puede hacerse escribiendo una ecuación para representar la disociación de $MgCl_2$(s). Después se utiliza la expresión adecuada para el descenso del punto de congelación.

Resolución

$$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Debido a que se obtienen *tres* moles de iones por mol disuelto de unidades fórmula, se espera el valor $i = 3$.

Ahora utilice la expresión

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= -i \times K_f \times m \\ &= -3 \times 1{,}86\ °C\ m^{-1} \times 0{,}00145\ m \\ &= -0{,}0081\ °C\end{aligned}$$

El punto de congelación previsto es −0,0081 °C.

Conclusión

Como el valor de i para Mg_2Cl no es exactamente 3, no se pueden dar más de una o dos cifras significativas en la respuesta. Si se hubiera ignorado el hecho de que $MgCl_2$ es un electrolito fuerte, entonces el descenso del punto de congelación calculado debería haber sido tres veces más pequeño que el valor experimental. Recuerde siempre incluir el factor de van't Hoff cuando se proporcionan compuestos iónicos como parte del problema.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál debe ser la presión osmótica esperada de una disolución de $MgCl_2$ 0,0530 M a 25 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se desea preparar una disolución acuosa que tenga un punto de congelación de −0,100 °C. ¿Cuántos mililitros de disolución de HCl 12,0 M deben utilizarse para preparar 250,0 mL de dicha disolución? (*Sugerencia:* observe que en una disolución acuosa *diluida,* los valores de la molalidad y la molaridad son numéricamente esencialmente iguales.)

TABLA 13.3 Variación del factor *i* de Van't Hoff con la molalidad de la disolución

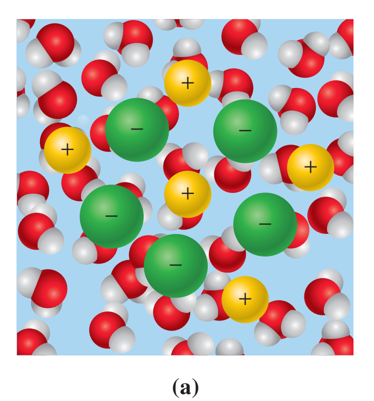
Soluto	Molalidad, *m* 1,0	0,10	0,010	0,0010	···	Dil. inf.[a]
NaCl	1,81	1,87	1,94	1,97	···	2
$MgSO_4$	1,09	1,21	1,53	1,82	···	2
$Pb(NO_3)_2$	1,31	2,13	2,63	2,89	···	3

[a] Los valores límite: $i = 2$, 2 y 3 se alcanzan cuando la disolución es infinitamente diluida. Observe que un soluto cuyos iones tienen una única carga (por ejemplo NaCl) se acerca a su valor límite más rápidamente que un soluto cuyos iones llevan cargas mayores. Las atracciones entre iones son mayores en solutos con iones de mayor carga.

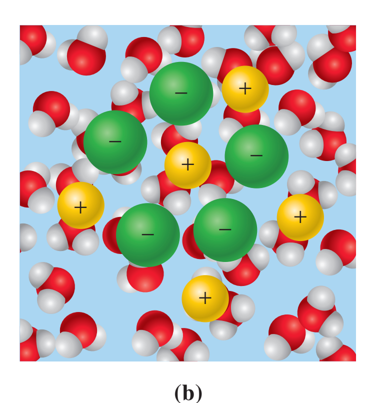
estuviesen totalmente en forma iónica en disolución acuosa, debería esperarse que $i = 2$ para NaCl, $i = 3$ para $MgCl_2$, y así sucesivamente, prescindiendo de la concentración de la disolución.

Estas dificultades pueden resolverse con la teoría de disoluciones de electrolitos propuesta por Peter Debye y Erich Hückel en 1923. Esta teoría continúa considerando que los electrolitos fuertes existen solamente en forma iónica en la disolución acuosa, pero los iones en disolución *no se comportan independiente uno de otro*. En lugar de ello, cada catión está rodeado por un agregado en el que predominan los aniones, y cada anión por un agregado en el que predominan los cationes. En resumen, cada ion se rodea de una *atmósfera iónica* con una carga neta opuesta a la propia (*véase* la Figura 13.20).

En un campo eléctrico la movilidad de cada ion se reduce debido a la atracción o dificultad para moverse que ejerce su atmósfera iónica. Análogamente, se reducen las magnitudes de las propiedades coligativas. Esto explica por qué el valor de *i*, por ejemplo, para una disolución de NaCl 0,010 *m* es 1,94 en lugar de 2,00. Por tanto, lo que puede decirse es que cada tipo de ion en una disolución acuosa tiene dos «concentraciones». Una se denomina la *concentración estequiométrica* y se basa en la cantidad de soluto disuelto. La otra es una concentración «efectiva», denominada *actividad*, que tiene en cuenta las atracciones entre iones. Pueden hacerse cálculos estequiométricos exactos como los presentados en los Capítulos 4 y 5 con concentraciones estequiométricas. Sin embargo, ningún otro cálculo que implique propiedades de disolución son 100 por cien exactos si se utilizan concentraciones estequiométricas. En su lugar son necesarias las actividades. La actividad de una disolución está relacionada con su concentración estequiométrica a través de un factor denominado *coeficiente de actividad*. ¿Qué se necesita conocer sobre las actividades? Primero, es importante observar que, en disoluciones suficientemente diluidas, los coeficientes de actividad se aproximan a uno: actividades y concentraciones estequiométricas coinciden. Al hacer cálculos, se trabajará únicamente con concentraciones estequiométricas ya que un tratamiento cuantitativo de los coeficientes de actividad va más allá del alcance de este texto. Principalmente debe tener en cuenta la diferencia entre actividad y concentración estequiométrica ya que ayuda a explicar una serie de fenómenos químicos. Se discutirá con más detalle la importancia de las actividades en los Capítulos 15 y 19.



(a)



(b)

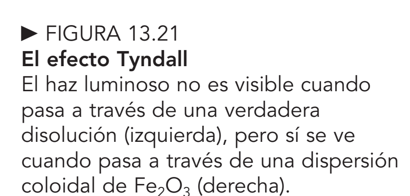
▲ FIGURA 13.20
Atracciones interiónicas en disolución acuosa
(a) Un ion positivo en disolución acuosa está rodeado por una capa de iones negativos. **(b)** Un ion negativo atrae a los iones positivos hacia sus alrededores.

13.10 Mezclas coloidales

En una mezcla de arena y agua, la arena (sílice, SiO_2) rápidamente se deposita en el fondo del recipiente. A pesar de ello, pueden prepararse mezclas que contiene hasta un 40 por ciento en masa de sílice, en las que la sílice puede permanecer durante años dispersa en el agua. En estas mezclas, la sílice *no* está presente como iones o moléculas. En vez de ello, están presentes partículas de sílice mucho mayores, aunque todavía son de tamaño submicroscópico. Se dice que la mezcla es un **coloide**. Para ser clasificado como *coloidal*, un material debe tener una o más de sus dimensiones, longitud, anchura o espesor, en el intervalo aproximado de 1-1000 nm. Si todas las dimensiones son

◀ Los coloides son extremadamente importantes para la industria de alimentos. Las gelatinas son coloides, y muchos alimentos son mezclas coloidales sobre las que la industria de alimentación realiza una investigación considerable para evitar su separación.

▲ **Hemodiálisis**
Un riñón artificial limpiando la sangre de pacientes con disfunción renal.



▶ FIGURA 13.21
El efecto Tyndall
El haz luminoso no es visible cuando pasa a través de una verdadera disolución (izquierda), pero sí se ve cuando pasa a través de una dispersión coloidal de Fe_2O_3 (derecha).

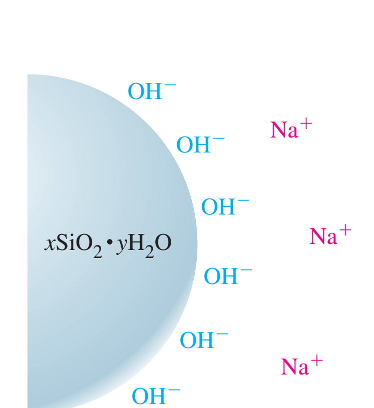
menores que 1 nm, las partículas son de tamaño molecular. Si todas las dimensiones exceden 1000 nm, las partículas son de tamaño normal, o macroscópicas, incluso aunque solo sean visibles a través de un microscopio. Un método para determinar si una mezcla es una disolución verdadera o coloidal se ilustra en la Figura 13.21. Cuando la luz pasa a través de una disolución verdadera, un observador que mira en dirección perpendicular al haz de luz no ve luz. En una dispersión coloidal la luz es dispersada en muchas direcciones y se observa fácilmente. Este efecto, estudiado por primera vez por John Tyndall en 1869, es conocido como *efecto Tyndall*. Un ejemplo corriente es la dispersión de la luz por partículas de polvo en el haz de una linterna.

Las partículas en la sílice coloidal tienen forma esférica. Algunas partículas coloidales tienen forma cilíndrica, y algunas, como la gamma globulina del plasma sanguíneo humano, tienen forma de disco. Las películas delgadas, como una delgada mancha de aceite sobre agua, son coloidales. Y algunos coloides, como las fibras de celulosa, son filamentos enrollados al azar.

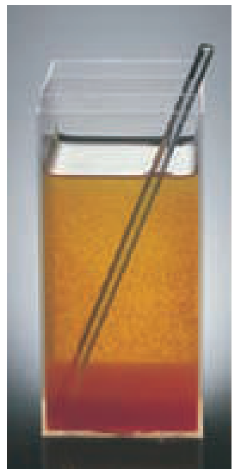
¿Qué mantiene suspendidas a las partículas de SiO_2 en la sílice coloidal? El factor más importante es que las superficies de las partículas *adsorben*, o se mantienen unidos a iones procedentes de la disolución, y preferentemente adsorben un tipo de iones en lugar de otros. En el caso del SiO_2 los iones adsorbidos preferentemente son los OH^- (*véase* la Figura 13.22). Como consecuencia de ello, las partículas adquieren una carga neta negativa. Al adquirir cargas de igual signo, las partículas se repelen entre sí. Estas repulsiones mutuas vencen la fuerza de la gravedad, y las partículas permanecen en suspensión indefinidamente.

Si bien la carga eléctrica puede ser importante en la estabilización de un coloide, una concentración elevada de iones puede también ocasionar la *coagulación*, o precipitación, de un coloide (Figura 13.23). Los iones responsables de la coagulación son aquellos que tienen una carga opuesta a la de las partículas coloidales. La *diálisis*, un proceso semejante a la ósmosis, puede utilizarse para eliminar el exceso de iones en una mezcla coloidal. Como se sugiere en la Figura 13.24, las moléculas de disolvente y moléculas o iones de soluto pasan a través de una membrana semipermeable, pero las partículas coloidales, que son mucho mayores, no pasan. En algunos casos el proceso es más eficaz cuando se realiza bajo un campo eléctrico. En la *electrodiálisis*, los iones son atraídos hacia fuera de la mezcla coloidal por un electrodo que tiene carga opuesta. Un riñón humano dializa la sangre, una mezcla coloidal, para eliminar el exceso de electrolitos producido en el metabolismo. En ciertas enfermedades los riñones pierden su capacidad, pero una máquina de diálisis, externa al cuerpo, puede hacer la función de los riñones.

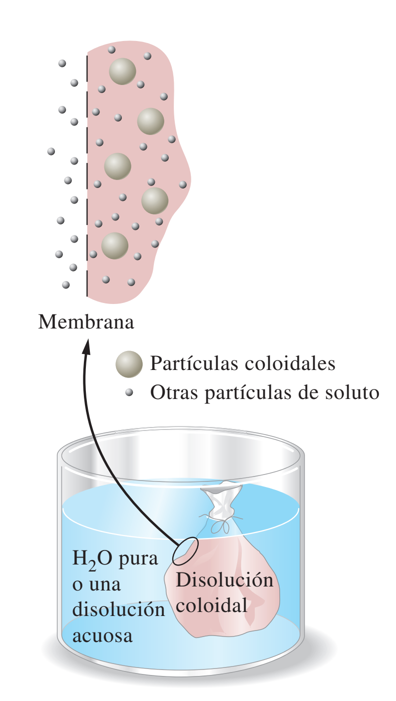
En la Tabla 13.4 se incluyen algunos coloides comunes y como indicó acertadamente Wilder Bancroft, un pionero americano en el campo de la química coloidal, «… la química coloidal es esencial para cualquiera que realmente desee comprender … los aceites, grasas, jabones, … pegamento, almidón, adhesivos , … pinturas, barnices, lacas, … nata, mantequilla, queso, … la preparación de alimentos, el lavado, el teñido, … la química coloidal es la química de la vida».



▲ FIGURA 13.22
Superficie de una partícula de SiO_2 en sílice coloidal
En este dibujo simplificado se ha representado lo siguiente: (1) Las partículas de SiO_2 se encuentran hidratadas; (2) los iones OH^- están preferentemente adsorbidos sobre la superficie; (3) en las proximidades de la partícula, los iones negativos superan a los iones positivos y la partícula lleva una carga negativa neta. Aunque no está ilustrado, lo que sucede es lo siguiente: (1) algunas de las cargas negativas proceden de aniones de silicatos, por ejemplo, SiO_3^{2-}; (2) en conjunto, la disolución en la que se encuentran estas partículas es eléctricamente neutra.



▲ FIGURA 13.23
Coagulación de óxido de hierro coloidal
A la izquierda Fe_2O_3 coloidal de color rojo, obtenido por adición de $FeCl_3$(aq) a agua hirviendo. Cuando se añaden unas gotas de $Al_2(SO_4)_2$(aq), las partículas suspendidas coagulan rápidamente formando un precipitado de Fe_2O_3(s) (derecha).



▲ FIGURA 13.24
El fundamento de la diálisis
Las moléculas de agua, otras moléculas de soluto e iones disueltos son libres de pasar a través de los poros de la membrana (por ejemplo, una película de celofán) en cualquier dirección. La dirección del flujo neto de estas especies depende de sus concentraciones relativas en un lado y otro de la membrana. Sin embargo, las partículas coloidales no pueden pasar a través de los poros de la membrana.

TABLA 13.4 Algunos tipos comunes de coloides

Fase dispersa	Medio de dispersión	Tipo	Ejemplos
Sólido	Líquido	Sol	Soles de arcilla[a], sílice coloidal, oro coloidal
Líquido	Líquido	Emulsión	Aceite en agua, leche, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	Espumas de jabón y detergente, crema batida, merengues
Sólido	Gas	Aerosol[b]	Humo, aire con polvo en suspensión[c]
Líquido	Gas	Aerosol[b]	Bruma, niebla (como en los aerosoles)
Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidrio de rubí, algunas gemas naturales y sintéticas, sal de roca azul, diamante negro
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Ópalo, perla
Gas	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómez, lava, ceniza volcánica

[a] En la purificación del agua, a veces es necesario precipitar partículas de arcilla u otros materiales coloidales en suspensión. Suele hacerse tratando el agua con un electrolito adecuado. Se cree que los suelos de arcilla son capaces de adsorber sustancias orgánicas, como pesticidas, y distribuirlas en el entorno.
[b] Los *smog* están formados por materiales complejos que son, al menos parcialmente, coloidales. Las partículas en suspensión son tanto sólidas como líquidas. Otros constituyentes del smog son moleculares, como por ejemplo, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, y ozono.
[c] La neblina azulada del humo del tabaco y las brillantes puestas de sol de las regiones desérticas, son ambas atribuibles a la dispersión de la luz por partículas coloidales en suspensión en el aire.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

La separación de mezclas complejas, como la gasolina, en sus componentes individuales puede llevarse a cabo utilizando una técnica conocida como cromatografía. Hay muchas variaciones de la técnica, pero todas se aprovechan de las diferencias en la forma en que las moléculas de compuestos diferentes interaccionan con un material común. Para obtener más información, ir al tratamiento que se hace en «Atención a ...» del Capítulo 13, «Cromatografía», en la página web del «Mastering Chemistry».

Resumen

13.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados. En una disolución, el **disolvente**, normalmente el componente presente en la mayor cantidad, determina el estado de la materia en la que existe la disolución (*véase* la Tabla 13.1). Un **soluto** es un componente de la disolución disuelto en el disolvente. Las disoluciones diluidas contienen cantidades relativamente pequeñas de soluto, y las disoluciones concentradas cantidades grandes.

13.2 Concentración de una disolución. Cualquier descripción de la composición de una disolución debe indicar las cantidades de soluto y disolvente (o de disolución) presentes. Las concentraciones de la disolución expresadas como porcentaje en masa, porcentaje en volumen, y porcentaje en masa/volumen todas tienen importancia práctica, así como las unidades, partes por millón (**ppm**), partes por billón (**ppb**), y partes por trillón (**ppt**). Sin embargo, las unidades de concentración fundamentales son la fracción molar, la molaridad, y la molalidad. La molaridad (moles de soluto por litro de disolución) depende de la temperatura, pero la fracción molar y la **molalidad** (moles de soluto por kilogramo de disolvente) no dependen.

13.3 Fuerzas intermoleculares y procesos de disolución. Las predicciones acerca de si dos sustancias se mezclarán para formar una disolución precisan del conocimiento de las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes y diferentes. (*véanse* las Figuras. 13.2 y 13.3). Esta aproximación hace posible identificar una **disolución ideal**, cuyas propiedades pueden predecirse a partir de las propiedades de los componentes individuales de la disolución. La mayoría de las disoluciones no son ideales.

13.4 Formación de la disolución y equilibrio. Generalmente, un disolvente tiene una capacidad limitada para disolver un soluto. Una disolución que contiene la cantidad máxima posible de soluto es una **disolución saturada**. Una disolución con menos de esa cantidad máxima es una **disolución no saturada**. Bajo ciertas condiciones, puede prepararse una disolución que contiene más soluto que una disolución saturada normal; dichas disoluciones se denominan **sobresaturadas**. La **solubilidad** se refiere a la concentración de soluto en una disolución saturada y depende de la temperatura. Las gráficas de solubilidad del soluto frente a la temperatura (*véase* la Fig. 13.8) pueden utilizarse para predecir las condiciones de recuperación de un soluto puro a partir de una disolución de varios solutos a través de la **cristalización fraccionada** (**recristalización**) (*véase* la Fig. 13.9).

13.5 Solubilidad de los gases. Las solubilidades de gases dependen de la presión así como de la temperatura, y muchos fenómenos familiares están relacionados con las solubilidades de los gases. La **ley de Henry** (Ecuación 13.2) relaciona la concentración de un gas en disolución con su presión sobre la disolución.

13.6 Presión de vapor de las disoluciones. La presión de vapor de una disolución depende de las presiones de vapor de sus componentes puros. Si la disolución es ideal, puede utilizarse la **ley de Raoult** (Ecuación 13.3) para calcular la presión de vapor de la disolución. Las curvas de equilibrio líquido-vapor, que muestran las presiones de vapor de la disolución (*véase* la Fig. 13.12) o bien los puntos de ebullición de la disolución (*véase* la Figura 13.13) como una función de la composición de la disolución, nos ayudan a visualizar la **destilación fraccionada**, un método normal de separación de los componentes volátiles de una disolución. Dichas curvas ilustran también la formación de azeótropos en algunas disoluciones no ideales. Los **azeótropos** son disoluciones que hierven a una temperatura constante y producen vapor de la misma composición que el líquido; tienen puntos de ebullición que en algunos casos son mayores que los puntos de ebullición de los componentes puros, y en algunos casos menores (*véase* la Figura 13.15).

13.7 Presión osmótica. La **ósmosis** es el flujo espontáneo del disolvente a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de diferente concentración. El flujo neto va desde la disolución menos a la más concentrada (*véase* la Figura 13.17). El flujo osmótico puede detenerse aplicando una presión, denominada **presión osmótica**, a la disolución más concentrada. En la **ósmosis inversa**, la dirección del flujo se invierte aplicando una presión que excede a la presión osmótica sobre la disolución más concentrada. Ambas ósmosis y ósmosis inversa tienen importantes aplicaciones prácticas. La presión osmótica puede ser calculada mediante una relación sencilla (Ecuación 13.4) que recuerda la Ecuación del gas ideal. Las **propiedades coligativas** son ciertas propiedades que dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto en una disolución, y no de la naturaleza del soluto. La disminución de la presión de vapor (Sección 13.6) es una de dichas propiedades, y la presión osmótica es otra.

13.8 Descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición de las disoluciones de no electrolitos. El descenso del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición (*véase* la Figura 13.19) son propiedades coligativas que tienen muchas aplicaciones prácticas familiares. Para disoluciones razonablemente diluidas, sus valores son proporcionales a la molalidad de la disolución (Ecuaciones 13.5 y 13.6). Las constantes de proporcionalidad son K_f y K_b, respectivamente (*véase* la Tabla 13.2). Históricamente, la disminución del punto de congelación fue un método común para calcular las masas molares.

13.9 Disoluciones de electrolitos. El cálculo de las propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos es más difícil que para las disoluciones de no electrolitos. Las partículas de soluto en las disoluciones de electrolitos son iones o iones y moléculas. Los cálculos que utilizan las Ecuaciones (13.5) y (13.6) deben basarse en el número total de partículas presentes, y se introduce el factor de Van't Hoff dentro de estas ecuaciones para dar cuenta de ese número. En todas las disoluciones, excepto en las más diluidas, la composición debe expresarse en términos de actividades, concentraciones efectivas que consideran las fuerzas interiónicas.

13.10 Mezclas coloidales. Los **coloides** son un importante estado intermedio entre una disolución verdadera y una mezcla heterogénea. Las mezclas coloidales son responsables de algunos fenómenos inusuales (*véase* la Figura 13.21) y se encuentran en un amplio intervalo de situaciones, desde fluidos en organismos vivos hasta contaminantes en grandes masas de aire (*véase* la Tabla 13.4).

Ejemplo de recapitulación

Una muestra de 50,00 g de una disolución de naftaleno [$C_{10}H_8$(s)] en benceno [C_6H_6(l)] tiene un punto de congelación de 4,45 °C. Calcule el porcentaje en masa de $C_{10}H_8$ y el punto de ebullición de su disolución.

Planteamiento

La Ecuación (13.5) relaciona el descenso del punto de congelación con la molalidad de la disolución, pero tendrá que diseñar un método algebraico que proporcione la masa de cada componente de la disolución y consiguientemente la composición en porcentaje de masa. El punto de ebullición de la disolución puede obtenerse con un mínimo de cálculo a través de la Ecuación (13.6).

Resolución

Se sustituyen los datos para el benceno de la Tabla 13.2 ($K_f = 5{,}12$ °C m^{-1}, P. congelación = 5,53 °C) y el punto de congelación medido de la disolución en la ecuación (13.5), para obtener

$$\Delta T_f = -K_f \times m; \qquad (4{,}45 - 5{,}53)\ °C = -5{,}12\ \text{kg mol}^{-1}\ °C \times m; \qquad 1{,}08 = 5{,}12\ \text{kg mol}^{-1} \times m$$

Se expresa la molalidad de la disolución en términos de las masas de naftaleno, x, y benceno, y, y la masa molar, 128,2 g $C_{10}H_8$/mol.

$$m = \frac{\dfrac{x\ \text{g}\ C_{10}H_8}{128{,}2\ \text{g}\ C_{10}H_8/\text{mol}}}{y\ \text{g}\ C_6H_6 \times 1\ \text{kg}/1000\ \text{g}\ C_6H_6}$$

Puesto que la masa total es 50,00 g, $x + y = 50{,}00$ y la expresión anterior se reduce a

$$m = \frac{\text{moles}\ C_{10}H_8}{\text{kg}\ C_6H_6} = \frac{(x/128{,}2)}{(50{,}00 - x)/1000}\ \text{mol kg}^{-1}$$

Ahora, sustituyendo esta expresión de m en la expresión deducida a partir de la Ecuación (13.5), se obtiene

$$1{,}08 = 5{,}12 \times \frac{(x/128{,}2)}{(50{,}00 - x)/1000}$$

que se resuelve para x, la masa en gramos de naftaleno.

$$\frac{1{,}08 \times 128{,}2}{5{,}12 \times 1000} = \frac{x}{50{,}00 - x}; \qquad 0{,}0270 = \frac{x}{50{,}00 - x}; \qquad 1{,}0270x = 0{,}0270 \times 50{,}00; \qquad x = 1{,}31$$

El porcentaje en masa de naftaleno en la disolución es

$$\%C_{10}H_8 = \frac{1{,}31\ \text{g}\ C_{10}H_8}{50{,}00\ \text{g soln}} \times 100\% = 2{,}62\%$$

Una forma sencilla de obtener el punto de ebullición de la disolución consiste en resolver primero la Ecuación (13.5) para la molalidad de la disolución.

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{-K_f} = \frac{-1{,}08\ °C}{-5{,}12\ °C\ m^{-1}} = 0{,}211\ m$$

Debido a que la molalidad en el punto de ebullición es la misma que en el punto de congelación, se sustituye 0,211 m en la Ecuación (13.6) y se resuelve para ΔT_b

$$\Delta T_b = K_b \times m = 2{,}53\ °C\ m^{-1} \times 0{,}211\ m = 0{,}534\ °C$$

El punto de de la disolución es 0,534 °C mayor que el punto de ebullición normal del benceno (80,10 °C), esto es,

$$80{,}10\ °C + 0{,}53\ °C = 80{,}63\ °C$$

Conclusión

La masa de la disolución puede calcularse fácilmente próxima a 0,01 g y expresarse con cuatro cifras significativas. El punto de congelación de la disolución puede establecerse también próximo a 0,01 °C con buena precisión. Sin embargo, el descenso del punto de congelación (−1,08 °C), la diferencia entre los dos números de magnitud comparable, es válida para alrededor de una parte por cien. Si bien las reglas de cifras significativas permiten tres cifras significativas en el resto para el cálculo, la precisión real para las cantidades calculadas es aún únicamente de una parte por cien. La estimación final del punto de ebullición (80,63 °C) parece razonablemente buena ya que necesita expresar ΔT_b únicamente con dos cifras significativas. Se supone que la disolución 0,211 m es suficientemente diluida y suficientemente próxima al comportamiento ideal para que las Ecuaciones (13.5) y (13.6) sean aplicables.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Agua y fenol son totalmente inmiscibles a temperaturas alrededor de 66,8 °C pero solo parcialmente miscibles a temperaturas por debajo de 66,8 °C. En una mezcla preparada a 29,6 °C a partir de 50,00 g de agua y 50,00 g de fenol, se obtienen 32,8 g de una fase que consta de 92,50 por ciento de agua y 7,50 por ciento de fenol en masa. Esta es una disolu-

ción saturada de fenol en agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de agua en la segunda fase, una disolución saturada de agua en fenol? ¿Cuál es la fracción molar del fenol en la mezcla a temperaturas por debajo de 66,8 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: A una temperatura constante de 25,00 °C, se hizo pasar una corriente de aire seco a través de agua pura y después a través de un tubo de secado, D_1, seguido del paso a través de sacarosa 1,00 *m* y otro tubo de secado, D_2. Después del experimento, D_1 ha ganado 11,7458 g en masa y D_2 ha ganado 11,5057 g. Dado que la presión de vapor del agua es 27,76 mmHg a 25,00 °C, **(a)** ¿cuál fue la disminución de la presión de vapor en la sacarosa 1,00 *m*?, y **(b)** ¿cuál fue la disminución esperada?

Ejercicios

Mezclas homogéneas y heterogéneas

1. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea el más soluble en agua y por qué? $C_{10}H_8$(s), NH_2OH(s), C_6H_6(l), $CaCO_3$(s).
2. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea moderadamente soluble tanto en agua como en benceno [C_6H_6(l)], y por qué? **(a)** 1-butanol, $CH_3(CH_2)CH_2OH$; **(b)** naftaleno, $C_{10}H_8$; **(c)** hexano, C_6H_{14}; **(d)** NaCl(s).
3. Las sustancias que se disuelven en agua generalmente no se disuelven en benceno. Sin embargo, algunas sustancias son moderadamente solubles en ambos disolventes. Una de las siguientes sustancias tiene esta propiedad. ¿Cuál piensa que puede ser y por qué?

Cl—(benceno)—Cl
(a) *para*-Diclorobenceno (un repelente de polillas)

CH_2OH, OH (benceno)
(b) Alcohol salicílico (un anestésico local)

(c) Difenilo (un agente de transferencia de calor)

HO—C(H)(H)—C(=O)—OH
(d) Ácido hidroxiacético (utilizado en tintorería textil)

4. Algunas vitaminas son solubles en agua y otras solubles en las grasas. (Las grasas son sustancias cuyas moléculas tienen cadenas hidrocarbonadas largas.) Las fórmulas estructurales de dos vitaminas se muestran aquí. Una es soluble en agua y la otra es soluble en las grasas. Identifique cada una de ellas y exponga su razonamiento.

Vitamina C

Vitamina E

5. Dos de las sustancias incluidas aquí son muy solubles en agua; dos son solo ligeramente solubles en agua; y dos son insolubles en agua. Indique la situación que espera para cada una de ellas.
(a) yodoformo, CHI_3.
(b) ácido benzoico, (benceno)—C(=O)—OH
(c) ácido fórmico, H—C(=O)—OH
(d) alcohol butílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
(e) clorobenceno (benceno)—Cl
(f) propilenglicol, $CH_3CH(OH)CH_2OH$

6. El ácido benzoico, C_6H_5COOH, es mucho más soluble en NaOH(aq) que en agua pura. ¿Puede sugerir una razón para esto? La fórmula estructural para el ácido benzoico se ofrece en el Ejercicio 5(b).
7. A la luz de los factores esbozados al final de la Sección 13.3, ¿cuál de los siguientes fluoruros iónicos espera que sea más soluble en agua, en moles por litro: MgF_2, NaF, KF, CaF_2? Exponga su razonamiento.
8. Explique por qué todos los nitratos metálicos son solubles en agua, mientras que muchos sulfuros metálicos no lo son. Dentro de los sulfuros metálicos, ¿cuál espera que pueda ser más soluble?

Concentración en porcentaje

9. Una disolución acuosa saturada de NaBr a 20 °C contiene 116 g de NaBr/100 g de H_2O. Exprese esta composición en la forma más convencional de porcentaje en masa, esto es, como gramos de NaBr en 100 g de disolución.
10. Se prepara una disolución acuosa de densidad 0,988 g/mL a 20 °C disolviendo 12,8 mL de $CH_3CH_2CH_2OH$ ($d = 0{,}803$ g/mL) en agua suficiente para obtener 75,0 mL de disolución. ¿Cuál es el porcentaje de $CH_3CH_2CH_2OH$ expresado como **(a)** porcentaje en volumen; **(b)** porcentaje en masa; **(c)** porcentaje en (masa/volumen)?
11. Una cierta salmuera tiene 3,87 por ciento de NaCl en masa. Una muestra de 75 mL pesa 76,9 g. ¿Cuántos litros de esta disolución deben evaporarse hasta sequedad para obtener 725 kg de NaCl?
12. Se le pide preparar 125,0 mL de $AgNO_3$ 0,0321 M. ¿Cuántos gramos necesitará de una muestra que tiene 99,81 por ciento de $AgNO_3$ en masa?
13. De acuerdo con el Ejemplo 13.1, el porcentaje en masa del etanol en una disolución acuosa particular es menor que el porcentaje en volumen en la misma disolución. Explique por qué esto es cierto también para *todas* las disoluciones acuosas de etanol. ¿Sería cierto para todas las disoluciones de etanol, prescindiendo de cuál sea el otro componente? Explíquelo.
14. Los niveles de colesterol en sangre generalmente se expresan como miligramos de colesterol por decilitro de sangre. ¿Cuál es el porcentaje en masa aproximado de colesterol en una muestra de sangre que tiene un nivel de colesterol de 176? ¿Por qué no puede dar una respuesta más precisa?
15. Un vinagre tiene 6,02 por ciento en masa de ácido acético (HC_3COOH). ¿Cuántos gramos de CH_3COOH hay en una botella de vinagre de 355 mL? Suponga una densidad de 1,01 g/mL.
16. El ácido sulfúrico, H_2SO_4(aq), 6,00 M tiene una densidad de 1,338 g/mL. ¿Cuál es el porcentaje en masa de ácido sulfúrico en esta disolución?
17. El nivel de ion sulfato en el agua potable urbana es 46,1 ppm. ¿Cuál es la $[SO_4^{2-}]$ en esta agua?
18. En una muestra de agua se encuentra que tiene 9,4 ppb de cloroformo, $CHCl_3$. ¿Cuántos gramos de $CHCl_3$ se encuentran en un vaso que contiene 250 mL de esta agua?

Molaridad

19. Una disolución acuosa tiene 6,00 por ciento en masa de metanol, CH_3OH, con $d = 0{,}988$ g/mL. ¿Cuál es la molaridad del CH_3OH en esta disolución?
20. Un ácido fosfórico acuoso típico de grado comercial es del 75 por ciento en masa de H_3PO_4 y tiene una densidad de 1,57 g/mL. ¿Cuál es la molaridad del H_3PO_4 en esta disolución?
21. ¿Cuántos mililitros de la disolución etanol-agua descrita en el Ejemplo 13.1 deben diluirse con agua para obtener 825 mL de CH_3CH_2OH 0,235 M?
22. Una disolución de ácido nítrico en agua del 30,00 por ciento en masa tiene una densidad de 1,18 g/cm^3 a 20 °C. ¿Cuál es la molaridad del HNO_3 en esta disolución?
23. ¿Cuál es la molaridad del CO_2 en un litro de agua del océano a 25 °C que contiene aproximadamente 280 ppm de CO_2? La densidad del agua del océano es 1027 kg/m^3.
24. A 25 °C y cero por ciento de salinidad la cantidad de oxígeno en el océano es de 5,77 mL/L. ¿Cuál es la molaridad del oxígeno en el océano en estas condiciones?

Molalidad

25. ¿Cuál es la molalidad del *para*-diclorobenceno en una disolución preparada disolviendo 2,65 g de $C_6H_4Cl_2$ en 50,0 mL de benceno ($d = 0{,}879$ g/mL)?
26. ¿Cuál es la molalidad de la disolución de ácido sulfúrico descrita en el Ejercicio 16?
27. ¿Cuántos gramos de yodo, I_2, deben disolverse en 725 mL de disulfuro de carbono, CS_2 ($d = 1{,}261$ g/mL), para obtener una disolución 0,236 *m*?
28. ¿Cuántos gramos de agua debería añadir a 1,00 kg de disolución de CH_3OH(aq) 1,38 *m* para reducir la molalidad de CH_3OH a 1,00 *m*?
29. Una disolución acuosa tiene 34,0 por ciento en masa de H_3PO_4 y una densidad de 1,209 g/mL. ¿Cuáles son la molaridad y la molalidad de esta disolución?
30. Una disolución del 10,00 por ciento en masa de etanol, CH_3CH_2OH, en agua tiene una densidad de 0,9831 g/mL a 15 °C y de 0,9804 g/mL a 25 °C. Calcule la molalidad de la disolución de etanol-agua a esas dos temperaturas. ¿Es diferente la molalidad a las dos temperaturas, es decir, a 15 y a 25 °C? Explíquelo.

Fracción molar, porcentaje molar

31. Se prepara una disolución mezclando 1,28 mol de C_7H_{16}, 2,92 mol de C_8H_{18}, y 2,64 mol de C_9H_{20}. ¿Cuáles son **(a)** la fracción molar y **(b)** el porcentaje molar de cada componente de la disolución?
32. Calcule la fracción molar de soluto en las siguientes disoluciones acuosas: **(a)** CH_3CH_2OH del 21,7 por ciento en masa; **(b)** $CO(NH_2)_2$ (urea) 0,684 *m*.

33. Calcule la fracción molar del soluto en las siguientes disoluciones acuosas: **(a)** $C_6H_{12}O_6$ 0,112 M ($d = 1{,}006$ g/mL); **(b)** etanol del 3,20 por ciento en volumen ($d = 0{,}993$ g/mL; CH_3CH_2OH puro, $d = 0{,}789$ g/mL).

34. Remítase al Ejemplo 13.1. ¿Cuántos gramos de CH_3CH_2OH deben añadirse a 100,0 mL de la disolución descrita en el apartado **(d)** para aumentar la fracción molar del CH_3CH_2OH hasta 0,0525?

35. ¿Cuántos mililitros de glicerina (glicerol), $CH_3CH(OH)CH_2OH$ ($d = 1{,}26$ g/mL), deben añadirse por kilogramo de agua para obtener una disolución con 4,85 por ciento en moles de glicerina?

36. Dos disoluciones acuosas de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ se mezclan. Una disolución es 0,1487 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y tiene $d = 1{,}018$ g/mL; la otra es 10 por ciento en masa de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y tiene $d = 1{,}038$ g/mL. Calcule el porcentaje molar de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en la disolución mezclada.

37. La Agencia de Protección del Medioambiente tiene establecido un límite de 15 ppm para la cantidad de plomo en agua potable. Si una muestra de 1,000 mL de agua a 20 °C contiene 15 ppm de plomo, ¿cuántos iones plomo hay en esta muestra de agua? ¿Cuál es la fracción molar de ion plomo en la disolución?

38. La cantidad de CO_2 en el océano es aproximadamente 280 ppm. ¿Cuál es la fracción molar de CO_2 en un litro de agua del océano?

Equilibrio de solubilidad

39. Remítase a la Figura 13.8 y determine la molalidad del NH_4Cl en una disolución acuosa saturada a 40 °C.

40. Remítase a la Figura 13.8 y estime la temperatura a la que una disolución acuosa saturada de $KClO_4$ es 0,200 *m*.

41. Una disolución que contiene 20,0 g de $KClO_4$ en 500,0 g de agua se lleva a una temperatura de 40 °C.
(a) Remítase a la Figura 13.8 y establezca si la disolución es no saturada o sobresaturada a 40 °C.
(b) ¿Qué masa aproximada de $KClO_4$, en gramos, debe añadirse para saturar la disolución, si originalmente es no saturada, o qué masa de $KClO_4$ puede ser recristalizada, si originalmente es sobresaturada?

42. Una forma de recristalizar un soluto a partir de una disolución consiste en cambiar la temperatura. Otra forma es evaporar disolvente de la disolución. Se preparó una muestra de 335 g de disolución saturada de KNO_3(s) en agua a 25,0 °C. Si se evaporaron 55 g de H_2O a partir de la disolución, y al mismo tiempo la temperatura se redujo desde 25,0 °C hasta 0,0 °C, ¿qué masa de KNO_3(s) recristalizará? (Remítase a la Figura 13.8.)

Solubilidad de los gases

43. Se disuelven 28,31 mL de O_2(g) a 25 °C en 1,00 L de H_2O a 25 °C, bajo una presión de O_2(g) de 1,00 atm. ¿Cuál será la molaridad del O_2 en la disolución saturada a 25 °C cuando la presión del O_2 sea de 3,86 atm? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene en 1,00 L.)

44. Utilizando los datos del Ejercicio 43, calcule la molaridad del O_2 en una disolución acuosa en equilibrio con aire a la presión atmosférica normal. El porcentaje en volumen del O_2 en el aire es 20,95por ciento. (*Sugerencia:* recuerde la ecuación 6.17).

45. El gas natural contiene alrededor de 90 por ciento de metano, CH_4. Suponga que la solubilidad del gas natural a 20 °C y 1 atm de presión de gas es aproximadamente la misma que la del CH_4, esto es 0,02 g/kg de agua. Si una muestra de gas natural a una presión de 20 atm se mantiene en contacto con $1{,}00 \times 10^3$ kg de agua, ¿que masa de gas natural se disolverá?

46. A 1,00 atm, la solubilidad de O_2 en agua es $2{,}18 \times 10^{-3}$ M a 0 °C y $1{,}26 \times 10^{-3}$ M a 25 °C. ¿Qué volumen de O_2(g), medido a 25 °C y 1,00 atm, se desprende cuando se calientan 515 mL de agua saturada con O_2 desde 0 hasta 25 °C?

47. La solubilidad de Ar en agua a 20 °C y 1,00 atm es equivalente a 33,7 mL de Ar(g), medidos a presión y temperatura estándar (STP) por litro de agua. ¿Cuál es la molaridad del Ar en agua a 20 °C que está saturada con aire a 1,00 atm? El aire contiene 0,934 por ciento en volumen de Ar. Suponga que el volumen de agua no cambia cuando se satura con aire.

48. La solubilidad del CO_2 en agua a 20 °C y 1,00 atm es equivalente a 87,8 mL de CO_2(g), medidos a presión y temperatura estándar (STP) en 100 mL de agua. ¿Cuál es la molaridad del CO_2 en agua a 20 °C que está saturada con aire a 1,00 atm? El porcentaje en volumen del CO_2 en el aire es 0,0360 por ciento. Suponga que el volumen del agua no cambia cuando se satura con aire.

49. La ley de Henry se puede establecer de la siguiente manera: la masa de gas disuelto en una determinada cantidad de disolvente a una cierta temperatura es directamente proporcional a la presión del gas. Demuestre que esta proposición está relacionada con la Ecuación (13.2).

50. Otra forma de enunciar la ley de Henry es la siguiente: a temperatura constante, una determinada cantidad de líquido disuelve el mismo volumen de gas a cualquier presión. ¿Cuál es la relación entre este enunciado y el del Ejercicio 49? ¿Bajo qué condiciones este segundo enunciado no es válido?

Ley de Raoult y equilibrio líquido-vapor

51. ¿Cuáles son las presiones de vapor parcial y total de una disolución obtenida al mezclar 35,8 g de benceno, C_6H_6, y 56,7 g de tolueno, $C_6H_5CH_3$, a 25 °C? Presiones de vapor a 25 °C: $C_6H_6 = 95{,}1$ mmHg; $C_6H_5CH_3 = 28{,}4$ mmHg.

52. Calcule la composición del vapor sobre la disolución benceno-tolueno descrita en el Ejercicio 51.

53. Calcule la presión de vapor a 25 °C de una disolución que contiene 165 g de soluto *no volátil*, glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en 685 g de H_2O. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg.

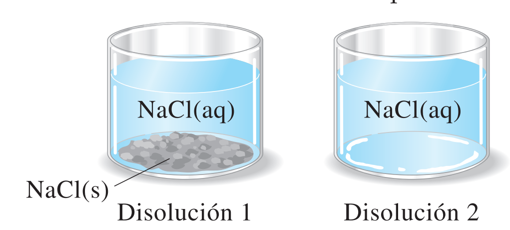
54. Calcule la presión de vapor a 20 °C de una disolución saturada de un soluto *no volátil*, urea, $CO(NH_2)_2$, en metanol, CH_3OH. La solubilidad es 17 g de urea/100 mL de metanol. La densidad del metanol es 0,792 g/mL y su presión de vapor a 20 °C es 95,7 mmHg.

55. El estireno, utilizado en la fabricación de plásticos de poliestireno, se obtiene a partir de etilbenceno por eliminación de átomos de hidrógeno. El producto obtenido contiene aproximadamente 38 por ciento de estireno ($C_6H_5CH{=}CH_2$) y 62 por ciento de etilbenceno ($C_6H_5CH_2CH_3$), en masa. La mezcla se separa por destilación fraccionada a 90 °C. Determine la composición del vapor en equilibrio de esa mezcla 38-62 por ciento a 90 °C conocidas las presiones de vapor de los dos componentes: etilbenceno, 182 mmHg; estireno, 134 mmHg.

56. Calcule $x_{C_6H_6}$ en una disolución líquida de benceno-tolueno que está en equilibrio a 25 °C con una fase de vapor que contiene 62,0 por ciento en moles de C_6H_6. (Utilice los datos del Ejercicio 51.)

57. Una disolución de benceno-tolueno con $x_{benc} = 0{,}300$ tiene un punto de ebullición normal de 98,6 °C. La presión de vapor del tolueno puro a 98,6 °C es 533 mmHg. ¿Cuál debe ser la presión de vapor del benceno puro a 98,6 °C? (Suponga comportamiento ideal para la disolución.)

58. Las dos disoluciones de NaCl(aq) representadas a continuación se encuentran a la misma temperatura.



(a) ¿Cuál es la disolución con mayor presión de vapor de agua, P_{H_2O}? Explíquelo.
(b) La presión de vapor de una de estas disoluciones, P_{H_2O}, permanece *constante*, incluso cuando se evapora agua de la disolución. ¿Cuál es esta disolución? Explíquelo.
(c) ¿Cuál de estas disoluciones tiene el punto de ebullición más alto? Explíquelo.

Presión osmótica

59. Una muestra de 0,72 g de cloruro de polivinilo (PVC) se disolvió en 250,0 mL de un disolvente adecuado a 25 °C. La disolución tiene una presión osmótica de 1,67 mmHg. ¿Cuál es la masa molar del PVC?

60. Compruebe que una disolución acuosa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) del 20 por ciento en masa debería elevarse hasta una altura de unos 150 m en un aparato del tipo representado en la Figura 13.17.

61. Cuando los tallos de las flores cortadas se introducen en disolución concentrada de NaCl(aq), las flores se marchitan. En una disolución similar un pepino fresco se encoge (se encurte). Explique el fundamento de estos fenómenos.

62. Algunos peces viven en ambientes de agua salada y otros en agua dulce pero en ambos casos necesitan agua para sobrevivir. El pez de agua salada bebe agua, pero el pez de agua dulce no. Explique esta diferencia entre los dos tipos de peces.

63. ¿En qué volumen de agua debe disolverse 1 mol de un no electrolito para que la disolución alcance una presión osmótica de 1 atm a 273 K? ¿Qué ley de los gases da un resultado parecido?

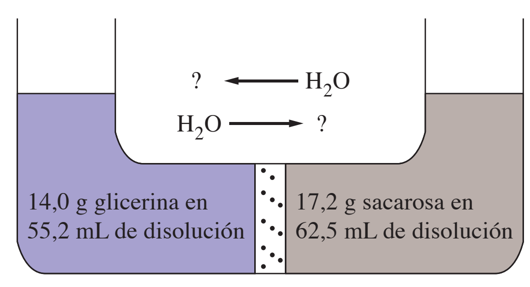
64. La masa molecular de la hemoglobina es $6{,}86 \times 10^4$ u. ¿Qué masa de hemoglobina debe haber en 100,0 mL de una disolución para ejercer una presión osmótica de 7,25 mmHg a 25 °C?

65. Una muestra de 0,50 g de poliisobutileno, un polímero utilizado en el caucho sintético, en 100,0 mL de disolución de benceno tiene una presión osmótica a 25 °C que soporta una columna de disolución de 5,1 mm ($d = 0{,}88$ g/mL). ¿Cuál es la masa molar del poliisobutileno? (Para Hg, $d = 13{,}6$ g/mL.)

66. Utilice la concentración de una disolución salina isotónica, 0,92 por ciento en (masa/volumen) de NaCl para calcular la presión osmótica de la sangre a la temperatura corporal, 37,0 °C. (*Sugerencia:* suponga que el NaCl está completamente disociado en las disoluciones acuosas.)

67. ¿Qué presión aproximada se necesita en la ósmosis inversa representada en la Figura 13.18 si el agua salada contiene 2,5 por ciento en masa de NaCl. (*Sugerencia:* suponga que el NaCl está completamente disociado en las disoluciones acuosas. Suponga también una temperatura de 25 °C.)

68. Las dos disoluciones representadas aquí están separadas por una membrana semipermeable que permite únicamente el paso de moléculas de agua. ¿En qué dirección fluirá una corriente neta de agua; esto es, de izquierda a derecha o de derecha a izquierda? La glicerina es $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$; la sacarosa es $C_{12}H_{22}O_{11}$.



Descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

69. Una muestra de 1,10 g de un compuesto desconocido reduce el punto de congelación de 75,22 g de benceno desde 5,53 hasta 4,92 °C. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

70. El punto de congelación de una disolución acuosa 0,010 *m* de un soluto no volátil es −0,072 °C. ¿Cuál espera que sea el punto normal de ebullición de esta disolución?

71. Al añadir 1,00 g de benceno, C_6H_6, a 80,00 g de ciclohexano, C_6H_{12}, disminuye el punto de congelación del ciclohexano desde 6,5 a 3,3 °C.
(a) ¿Cuál es el valor de K_f para el ciclohexano?
(b) ¿Cuál es el mejor disolvente para determinaciones de masa molar por descenso del punto de congelación, el benceno o el ciclohexano? Explíquelo.

72. El punto de ebullición del agua a 749,2 mmHg es 99,60 °C. ¿Qué porcentaje en masa de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, debe tener una disolución acuosa para elevar el punto de ebullición a 100,00 °C a esta presión?

73. Un compuesto tiene 42,9 por ciento de C; 2,4 por ciento de H; 16,7 por ciento de N; y 38,1 por ciento de O, en masa. La adición de 6,45 g de este compuesto a 50,0 mL de benceno, C_6H_6 (d = 0,879 g/mL), disminuye el punto de congelación desde 5,53 a 1,37 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

74. La nicotinamida es una vitamina soluble en agua, importante en el metabolismo. Una deficiencia en esta vitamina ocasiona una enfermedad conocida como pelagra. La nicotinamida tiene 59,0 por ciento de C; 5,0 por ciento de H; 22,9 por ciento de N; y 13,1 por ciento de O, en masa. La adición de 3.88 g de nicotinamida a 30,0 mL de nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$ (d = 1,204 g/mL), disminuye el punto de congelación desde 5,7 a −1,4 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

75. El tiofeno (p.f. = −38,3; p.e. = 84,4 °C) es un hidrocarburo que contiene azufre y se utiliza algunas veces como disolvente en lugar del benceno. La combustión de una muestra de 2,348 g de tiofeno produce 4,913 g de CO_2; 1,005 g de H_2O; y 1,788 g de SO_2. Cuando se disuelve una muestra de 0,867 g de tiofeno en 44,56 g de benceno, C_6H_6, el punto de congelación se rebaja en 1,183 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular del tiofeno?

76. La coniferina es un glicósido, un derivado de un azúcar, que se encuentra en coníferas como los abetos. Cuando una muestra de 1,205 g de coniferina se somete a análisis de combustión (recuerde la Sección 3.3), los productos son 0,698 g de H_2O y 2,479 g de CO_2. Una muestra de 2,216 g se disuelve en 48,68 g de H_2O, y el punto normal de ebullición de esta disolución resulta ser 100,068 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de la coniferina?

77. Los cocineros, a menudo añaden sal al agua antes de hervir. Algunas personas dicen que esto ayuda al proceso de cocción al aumentar el punto de ebullición del agua. Otros dicen que no se añade suficiente sal como para que se note un diferencia notable. Aproximadamente, ¿cuántos gramos de NaCl deben añadirse a un litro de agua a 1 atm de presión para aumentar el punto de ebullición en 2 °C? ¿Es esta una cantidad habitual de sal que se añade al agua de cocción?

78. Una prueba importante de pureza de los compuestos orgánicos es el punto de fusión. Normalmente, si el compuesto no es puro, empieza a fundirse a una temperatura *más baja* que el compuesto puro.
(a) ¿Por qué sucede así, en lugar de aumentar el punto de fusión en algunos casos y disminuir en otros?
(b) ¿Hay alguna situación en la que el punto de fusión del compuesto impuro pueda ser *más alto* que el del compuesto puro? Explíquelo.

79. El punto de congelación del agua en el Océano Ártico es alrededor de −1,94 °C. ¿Cuál es la molalidad de los iones para un litro de agua del océano?

80. Si el agua del océano contiene 3,5 por ciento de sal, ¿cuál será el punto de congelación del océano?

Electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos

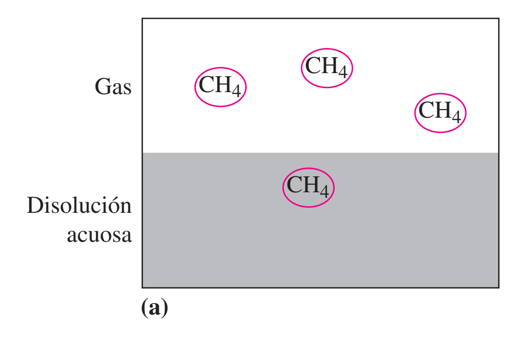
81. Prediga los puntos de congelación aproximados de disoluciones 0,10 m de los siguientes solutos disueltos en agua: **(a)** $CO(NH_2)_2$, urea; **(b)** NH_4NO_3; **(c)** HCl; **(d)** $CaCl_2$; **(e)** $MgSO_4$; **(f)** C_2H_5OH, etanol; **(g)** $HC_2H_3O_2$, ácido acético.

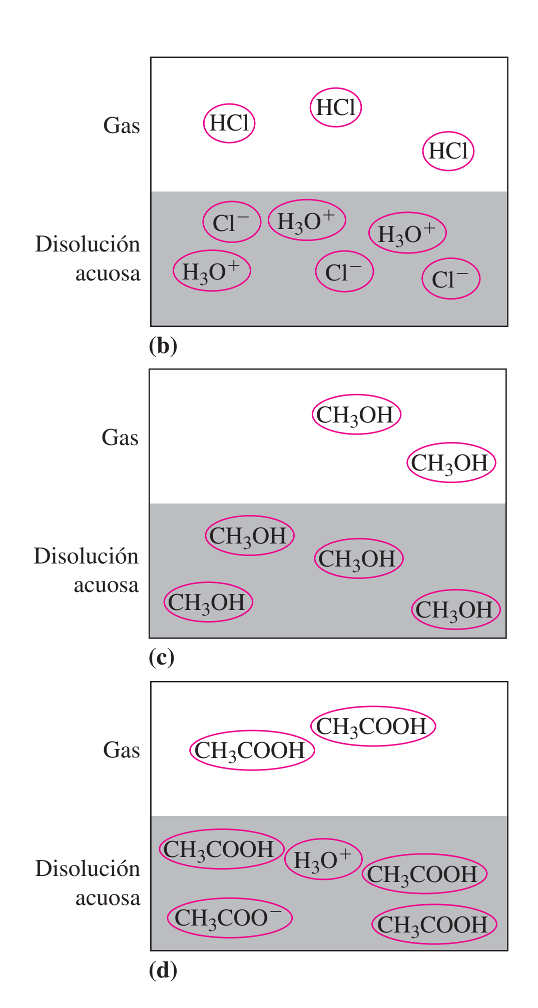
82. Calcule los factores de Van't Hoff de las siguientes disoluciones de electrolitos débiles:
(a) $HCHO_2$ 0,050 m, que se congela a −0,0986 °C; **(b)** HNO_2 0,100 M, que tiene una concentración de ion hidrógeno, e ion nitrito, de $6{,}91 \times 10^{-3}$ M.

83. El NH_3(aq) solo conduce débilmente la corriente eléctrica. Lo mismo sucede con el ácido acético, $HC_2H_3O_2$(aq). Sin embargo, cuando se mezclan estas disoluciones la disolución resultante conduce la corriente eléctrica muy bien. Proponga una explicación.

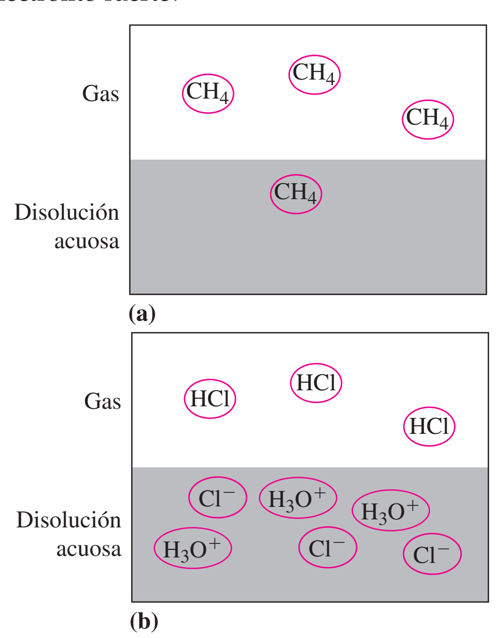
84. Una disolución isotónica se describe como 0,92 por ciento (masa/vol) de NaCl. ¿Deben tener esta misma concentración las disoluciones isotónicas de otras sales, tales como KCl, $MgCl_2$, o $MgSO_4$? Explíquelo.

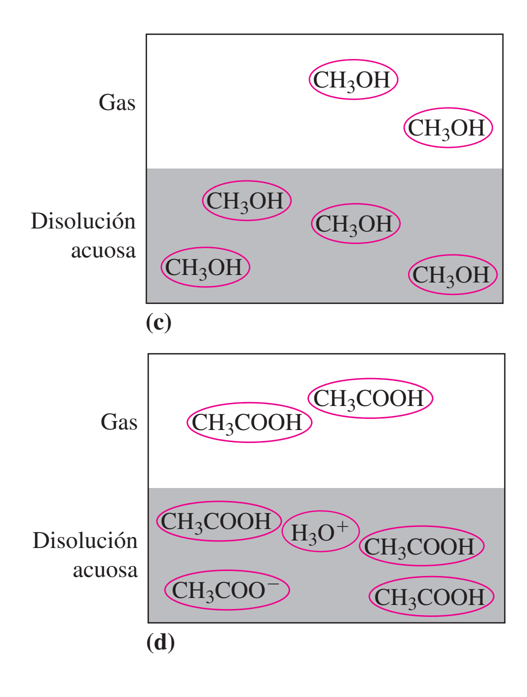
85. De los siguientes diagramas, ¿qué representación muestra un electrolito débil?





86. De los siguientes diagramas, ¿qué representación muestra un electrolito fuerte?





Ejercicios avanzados y de recapitulación

87. El refresco americano llamado «root beer» (cerveza de raíz) contiene 0,13 por ciento de una disolución del 75 por ciento en masa de H_3PO_4. ¿Cuántos miligramos de fósforo hay en un bote de 12 oz de este refresco? Suponga una densidad de la disolución de 1,00 g/mL; 1 oz = 29,6 mL.

88. Una disolución acuosa contiene 109,2 g de KOH/L de disolución. La densidad de la disolución es 1,09 g/mL. Se desean utilizar 100,0 mL de esta disolución para preparar KOH 0,250 *m*. ¿Qué masa y de qué componente, KOH o H_2O, debe añadirse a los 100,0 mL de disolución?

89. La escala «proof», utilizada aún para describir el contenido de etanol de las bebidas alcohólicas, tuvo su origen en Inglaterra en el siglo diecisiete. Una muestra de whisky se vertía sobre pólvora negra y se quemaba. Si la pólvora negra se inflamaba después de arder el whisky, esto «probaba» que el whisky no había sido rebajado con agua. El contenido mínimo de etanol para una prueba positiva era alrededor del 50 por ciento en volumen. La disolución de etanol del 50 por ciento llegó a ser conocida como «100 proof», valor 100 de la escala. Así, un whisky «80 proof» es del 40 por ciento de CH_3CH_2OH en volumen. En la tabla se incluyen algunos datos para varias disoluciones acuosas de etanol. *Con una cantidad mínima de cálculo*, determine cuáles son las disoluciones que tienen un contenido de etanol mayor de «100 proof». Suponga que la densidad del etanol puro es 0,79 g/mL.

Molaridad del etanol (*M*)	Densidad de la disolución (g/mL)
4,00	0,970
5,00	0,963
6,00	0,955
7,00	0,947
8,00	0,936
9,00	0,926
10,00	0,913

90. Se preparan cuatro disoluciones acuosas de acetona, CH_3COCH_3, de concentraciones diferentes: **(a)** 0,100 por ciento en masa; **(b)** 0,100 M; **(c)** 0,100 *m*; y **(d)** $\chi_{acetona} = 0{,}100$. Estimar la presión parcial de vapor de agua más alta que se obtendrá en el equilibrio a 25 °C por encima de estas disoluciones. Estimar también el punto de congelación más bajo que se obtendrá para estas disoluciones.

91. Una mezcla sólida consta de 85,0 por ciento de KNO_3 y 15,0 por ciento de K_2SO_4, en masa. Se añade una muestra de 60,0 g de este sólido a 130,0 g de agua a 60 °C. Recurriendo a la Figura 13.8

(a) ¿Se disolverá todo el sólido a 60 °C?

(b) Si la disolución resultante se enfría a 0 °C, ¿qué masa de KNO_3 debe cristalizar?

(c) ¿cristalizará también K_2SO_4 a 0 °C?

92. Suponga que dispone de 2,50 L de una disolución (d = 0,9767 g/mL) que tiene 13,8 por ciento en masa de etanol, CH_3CH_2. A partir de esta disolución se desearía preparar la cantidad *máxima* posible de disolución anticongelante etanol-agua que ofrezca protección a −2.0 °C. ¿Añadiría más etanol o más agua a la disolución? ¿Qué masa de líquido añadiría?

93. El cloruro de hidrógeno es un gas incoloro, incluso cuando se abre una botella de ácido clorhídrico [HCl(conc aq)], y se escapan humos de la botella. ¿Cómo justificaría esto?

94. Utilice la siguiente información para confirmar que la temperatura del punto triple del agua es aproximadamente 0,0098 °C.

(a) La pendiente de la curva de fusión del agua en la región del punto de fusión normal del hielo (*véase* la Figura 12.30) es −0,00750 °C/atm.

(b) La solubilidad del aire en agua a 1 atm de presión y 0 °C es 0,02918 mL de aire (medido a STP) por mL de agua.

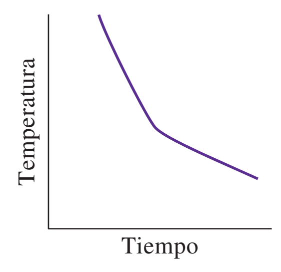
95. El ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$, y el ácido palmítico, $C_{16}H_{32}O_2$, son ácidos grasos comunes. Los ácidos esteáricos comerciales contienen también ácido palmítico. Una muestra de 1,115 g de un ácido esteárico comercial se disolvió en 50,00 mL de benceno (d = 0,879 g/mL). El punto de congelación de la disolución resulta ser 5,072 °C. El punto de congelación del benceno puro es 5,533 °C y K_f para el benceno es 5,12 °C m^{-1}. ¿Cuál es el porcentaje en masa de ácido palmítico en la muestra de ácido esteárico?

96. El nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, y el benceno, C_6H_6, son completamente miscibles uno en otro. Otras propiedades de los dos líquidos son *nitrobenceno:* pf = 5,7 °C, K_f = 8,1 °C m^{-1}; *benceno:* pf = 5,5 °C, K_f = 5,12 °C m^{-1}. Con estos dos líquidos es posible preparar *dos* disoluciones diferentes que tienen un punto de congelación de 0,0 °C. ¿Cuáles son las composiciones de estas dos disoluciones, expresadas como porcentaje en masa de nitrobenceno?

97. Remítase a la Figura 13.16**(a)**. Inicialmente la disolución A contiene 0,515 g de urea, $CO(NH_2)_2$, disueltos en 92,5 g de H_2O, y la disolución B, 2,50 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, disueltos en 85,0 g de agua. ¿Cuáles son las composiciones de estas dos disoluciones cuando se alcanza el equilibrio, es decir, cuando las dos tienen la misma presión de vapor?

98. En la Figura 13.17, ¿por qué se detiene el paso de agua cuando las dos disoluciones tienen concentraciones *aproximadamente* iguales en lugar de concentraciones *exactamente* iguales?

99. A continuación se muestra una curva de enfriamiento típica para una disolución acuosa. ¿Por qué no hay un tramo comparable de línea recta en la curva de enfriamiento del agua pura en la Figura 12.23?



100. Suponga que se obtiene 1,00 mg de oro en una dispersión coloidal en la que las partículas de oro son esféricas, con un radio de $1,00 \times 10^2$ nm. (La densidad del oro es 19,3 g/cm^3.)
(a) ¿Cuál es el área de la superficie total de las partículas?
(b) ¿Cuál es el área de la superficie de un cubo simple de oro que pesa 1 mg?

101. A 20 °C el benceno líquido tiene una densidad de 0,879 g/cm^3 y el tolueno líquido 0,867 g/cm^3. Suponga disoluciones ideales.
(a) Calcule la densidad de las disoluciones cuyo porcentaje de benceno, en volumen, es 20, 40, 60 y 80 por ciento.
(b) Represente la densidad frente a composición en porcentaje en volumen.
(c) Escriba una ecuación que relacione la densidad (d) con el porcentaje en volumen de benceno (V) en las disoluciones de benceno-tolueno a 20 °C.

102. Los dos compuestos, cuyas estructuras se describen a continuación, son isómeros. Se obtienen juntos a partir del petróleo. El *meta*-xileno se utiliza en combustibles de aviación y en la fabricación de colorantes e insecticidas. La principal aplicación del *para*-xileno es la fabricación de resinas de poliéster y tejidos (por ejemplo *Dacron*®). Comente la eficiencia de la destilación fraccionada como método de separación de estos dos xilenos. ¿Qué otro u otros métodos se podrían utilizar para separarlos?

meta-Xileno	*para*-Xileno
pf, −47,9 °C	pf, 13,3 °C
pe, 139,1 °C	pe, 138,4 °C
d, 0,864 g/mL	d, 0,861 g/mL

103. Las instrucciones que se encuentran en un contenedor de *Prestone*® (etilenglicol; pf, −12,6 °C; pe, 197,3 °C), indican los siguientes volúmenes de *Prestone* para utilizarlo en la protección de un sistema de enfriamiento 12 qt frente a la congelación a diferentes temperaturas (el líquido remanente es agua): 10 °F, 3 qt; 0 °F, 4 qt; −15 °F, 5 qt; −34 °F, 6 qt. Como el punto de congelación del refrigerante se rebaja sucesivamente por el uso de *Prestone*, ¿por qué no se utiliza incluso más de 6 qt de Prestone® (y proporcionalmente menos agua) para asegurar la máxima protección frente a la congelación?

104. Demuestre que:
(a) Para una disolución *acuosa diluida* el valor numérico de la molalidad es prácticamente igual al de la molaridad.
(b) En una disolución *diluida* la fracción molar del soluto es proporcional a la molalidad.
(c) En una disolución *acuosa diluida* la fracción molar del soluto es proporcional a la molaridad.

105. A 25 °C y bajo una presión de O_2(g) de 1 atm, la solubilidad del O_2(g) en agua es 28,31 mL/1,00 L de H_2O. Bajo una presión de N_2(g) de 1 atm, la solubilidad del N_2(g) a 25 °C es 14,34 mL/1,00 L de H_2O. La composición de la atmósfera es 78,08 por ciento de N_2 y 20,95 por ciento de O_2, en volumen. ¿Cuál es la composición del aire disuelto en agua a 25 °C, expresado como porcentajes en volumen de N_2 y de O_2?

106. En la Figura 13.13 se observa que cuando se representan los puntos de ebullición normal de disoluciones de benceno-tolueno en función de la fracción molar del benceno, las curvas de líquido y vapor definen una región con forma de lente. Es decir, a diferencia de la Figura 13.12, la curva del líquido no es una línea recta. Utilice los datos de la Figura 13.13 y demuestre por cálculo la forma de la gráfica.

107. Se prepara una disolución saturada a 70 °C que contiene 32,0 g de $CuSO_4$ por 100,0 g de disolución. Después se enfría a 0 °C una muestra de 335 g de esta disolución y cristaliza $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Si la concentración de una disolución saturada a 0 °C es 12,5 g de $CuSO_4$/100 g de disolución, ¿qué masa debe obtenerse de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$? (*Sugerencia:* observe que la composición de la disolución se establece en función del $CuSO_4$ y que el sólido que cristaliza es el hidrato $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.)

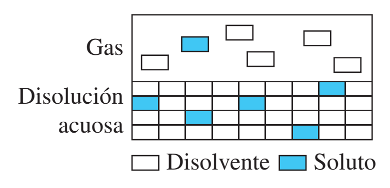
108. La concentración de Ar en el océano a 25 °C es 11,5 μM. La constante de Henry para el Ar es $1,5 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} atm^{-1}. Calcule la masa de Ar en un litro de agua oceánica. Calcule la presión parcial del Ar en la atmósfera.

109. La concentración de N_2 en el océano a 25 °C es 445 μM. La constante de Henry para el N_2 es $0{,}61 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} atm^{-1}. Calcule la masa de N_2 en un litro de agua oceánica. Calcule la presión parcial del N_2 en la atmósfera.

110. Una disolución contiene 750 g de etanol y 85,0 g de sacarosa (180 g mol^{-1}). El volumen de la disolución es 810,0 mL. Calcule
(a) la densidad de la disolución
(b) el porcentaje de sacarosa en la disolución
(c) la fracción molar de sacarosa
(d) la molalidad de la disolución

111. ¿Qué volumen de etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$, densidad = 1,12 g mL^{-1}), debe añadirse a 20,0 mL de agua (K_f = 1,86 °C/*m*) para obtener una disolución que se congele a −10 °C?

112. En la figura que aparece debajo, los rectángulos vacíos representan moléculas de disolvente y los rectángulos llenos representan moléculas de soluto.

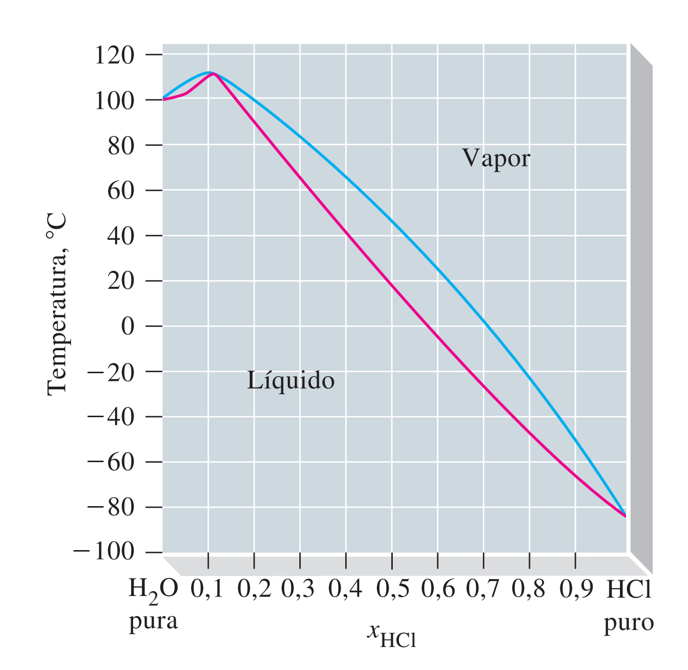


(a) ¿Cuál es la fracción molar de soluto en la fase líquida?
(b) ¿Qué componente tiene la presión de vapor mayor?
(c) ¿Cuál es el porcentaje de soluto en el vapor?

Problemas de seminario

113. El aldehído cinámico es el constituyente principal del aceite de la canela que se obtiene de las ramas y hojas de los árboles de la canela procedentes de regiones tropicales. El aceite de canela se utiliza en la producción de condimentos para alimentos, perfumes y cosméticos. El punto de ebullición normal del aldehído cinámico, $C_6H_5CH{=}CHCHO$, es 246,0 °C, pero a esta temperatura empieza a descomponerse. A consecuencia de ello, no puede purificarse por destilación simple. Un método que puede utilizarse en su lugar es la *destilación en arrastre de vapor*. Una mezcla heterogénea de aldehído cinámico y agua se calienta hasta que la suma de las presiones de vapor de los dos líquidos se iguala a la presión atmosférica. En este momento, la temperatura permanece constante mientras el líquido se evapora. El vapor de la mezcla condensa obteniéndose dos líquidos inmiscibles; un líquido es prácticamente agua pura y el otro es aldehído cinámico. Las presiones de vapor del aldehído cinámico son: 1 mmHg a 76,1 °C; 5 mmHg a 105,8 °C; y 10 mmHg a 120,0 °C. Las presiones de vapor del agua se dan en la Tabla 13.2.
(a) ¿Cuál es la temperatura aproximada a la que se produce la destilación a vapor?
(b) La proporción de los dos líquidos condensados del vapor, es *independiente* de la composición de la mezcla líquida, mientras estén presentes los dos líquidos en la mezcla en ebullición. Justifique por qué sucede esto.
(c) ¿Cuál de los dos líquidos, el agua o el aldehído cinámico, se condensa en mayor cantidad, en masa? Justifíquelo.

114. El diagrama de fases de la figura adjunta es para mezclas de HCl y H_2O a una presión de 1 atm. La curva roja representa los puntos de ebullición normal de las disoluciones de HCl(aq) con varias fracciones molares. La curva azul representa la composición de los vapores en equilibrio con las disoluciones en ebullición.
(a) A medida que una disolución que contiene $x_{HCl} = 0{,}50$ comience a hervir, el vapor ¿tendrá una fracción molar de HCl igual, menor, o mayor que 0,50? Explíquelo.
(b) En la ebullición de un líquido puro no hay cambio en la composición. Sin embargo, cuando una disolución de HCl(aq) hierve en un recipiente abierto, la composición cambia. Explique por qué sucede esto.



(c) Una disolución particular, el azeótropo, es una excepción a la observación del apartado (b); es decir, su composición permanece *invariable* durante la ebullición. ¿Cuál es la composición aproximada y el punto de ebullición de esta disolución?
(d) Una muestra de 5,00 mL del azeótropo (*d* = 1,099 g/mL) necesita 30,32 mL de NaOH 1,006 M para su valoración en una reacción ácido-base. Utilice estos datos para determinar un valor más preciso de la composición del azeótropo, expresado como fracción molar de HCl.

115. El dispositivo de laboratorio dibujado a continuación se llama *desecador*. Puede utilizarse para mantener una humedad relativa constante dentro de un recinto. El material o materiales utilizados para controlar la humedad relativa se colocan en el compartimento del fondo y la sustancia que se somete a una humedad relativa controlada se coloca en un recipiente sobre la plataforma.

(a) Si el material del compartimento del fondo es una disolución saturada de NaCl (aq) en contacto con NaCl(s), ¿cuál debe ser la humedad relativa aproximada en el recipiente a una temperatura de 20 °C? Obtenga la solubilidad del NaCl a partir de la Figura 13.8 y los datos de presión de vapor para el agua de la Tabla 12.4; utilice la definición de la ley de Raoult de la Sección 13.6 y la de la humedad relativa de Atención a …6: La atmósfera de la Tierra; suponga que el NaCl está disociado completamente en sus iones.
(b) Si el material colocado en la plataforma es $CaCl_2 \cdot 6H_2O$(s) seco, ¿será delicuescente el sólido? Explíquelo. (Sugerencia: recurra a la discusión del comienzo de la Sección 13.7.) (*Sugerencia:* recurra a la discusión del comienzo de la Sección 13.7.)
(c) Para mantener $CaCl_2 \cdot 6H_2O$(s) en estado seco en un desecador, la sustancia de la disolución saturada del compartimento del fondo, ¿debe tener una solubilidad en agua alta o baja? Justifique la respuesta.

116. Cada año, la terapia de rehidratación oral (TRO), la alimentación con una disolución de electrolitos, salva las vidas de innumerables niños en el mundo que sufren deshidratación grave como consecuencia de la diarrea. Un requisito de la disolución utilizada es que sea *isotónica* con la sangre humana.
(a) Una definición de disolución isotónica dada en el texto es que tiene la misma presión osmótica que la de NaCl(aq) 0,92 por ciento en (masa/volumen). Otra definición es la disolución que tiene un punto de congelación de −0,52 °C. Demostrar que estas dos definiciones coinciden razonablemente bien, dado que se están utilizando concentraciones de la disolución en lugar de actividades.
(b) Utilice la definición del punto de congelación del apartado (a) para demostrar que una disolución TRO que contiene 3,5 g de NaCl, 1,5 g de KCl; 2,9 g de $Na_3C_6H_5O_7$, citrato de sodio, y 20,0 g de $C_6H_{12}O6$, glucosa, por litro cumple los requisitos de ser isotónica. (*Sugerencia:* ¿cuáles de los solutos son no electrolitos y cuáles son electrolitos fuertes?)

Ejercicios de autoevaluación

117. Con sus propias palabras defina o explique los términos o símbolos: **(a)** x_B; **(b)** P°_A; **(c)** K_f; **(d)** i; **(e)** actividad.

118. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** ley de Henry; **(b)** descenso del punto de congelación; **(c)** recristalización; **(d)** ion hidratado; **(e)** delicuescencia.

119. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** molalidad y molaridad; **(b)** disolución ideal y no ideal; **(c)** disolución no saturada y sobresaturada; **(d)** cristalización fraccionada y destilación fraccionada; **(e)** ósmosis y ósmosis inversa.

120. Una disolución acuosa de CH_3OH es 0,010 M. La concentración de esta disolución es también aproximadamente **(a)** CH_3OH, 0,010 por ciento en masa/volumen; **(b)** CH_3OH, 0,010 m; **(c)** CH_3OH, $x_{CH_3OH} = 0{,}010$; **(d)** H_2O, 0,990 M.

121. ¿Cuál de las siguientes mezclas en una única fase líquida es más probable que sea una disolución ideal: **(a)** NaCl–H_2O; **(b)** CH_3CH_2OH–C_6H_6; **(c)** C_7H_{16}–H_2O; **(d)** C_7H_{16}–C_8H_{18}? Explíquelo.

122. La solubilidad de un gas no reactivo en agua aumenta con **(a)** un aumento de la presión del gas; **(b)** un aumento de la temperatura; **(c)** aumentos de la temperatura y de la presión; **(d)** un aumento del volumen de gas en equilibrio con el agua disponible.

123. De las siguientes disoluciones acuosas la de punto de congelación más bajo es **(a)** $MgSO_4$ 0,010 m; **(b)** NaCl 0,011 m; **(c)** CH_3CH_2OH (etanol) 0,018 m; **(d)** $MgCl_2$ 0,0080 m.

124. Una disolución líquida ideal tiene dos componentes volátiles. En el vapor en equilibrio con la disolución , las fracciones molares de los componentes son **(a)** 0,50 para ambos; **(b)** iguales, pero no necesariamente 0,50; **(c)** muy probablemente no son iguales; **(d)** 1,00 para el disolvente y 0,00 para el soluto.

125. Se prepara una disolución disolviendo 1,12 mol de NH_4Cl en 150,0 g de H_2O y se lleva a una temperatura de 30 °C. Utilice la Figura 13.8 para determinar si la disolución es no saturada o si cristalizará el exceso de soluto.

126. El NaCl(aq) isotónico con la sangre es 0,92 por ciento de NaCl (masa/vol). Para esta disolución, ¿cuál es **(a)** $[Na^+]$; **(b)** la molaridad total de los iones; **(c)** la presión osmótica a 37 °C; **(d)** el punto de congelación aproximado? (Suponga que la disolución tiene una densidad de 1,005 g/mL.)

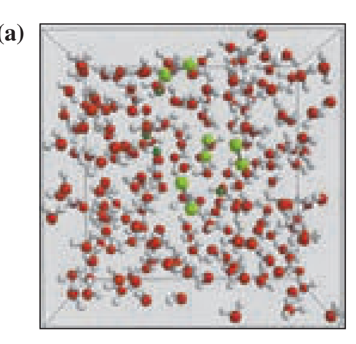
127. Una disolución (d = 1,159 g/mL) tiene 62,0 por ciento de glicerina (glicerol), $C_3H_8O_3$, y 38,0 por ciento de H_2O, en masa. Calcule **(a)** la molaridad del $C_3H_8O_3$ (con H_2O como disolvente); **(b)** la molaridad del H_2O (con $C_3H_8O_3$ como disolvente); **(c)** la molalidad del H_2O en $C_3H_8O_3$; **(d)** la fracción molar del $C_3H_8O_3$; **(e)** el porcentaje molar del H_2O.

128. ¿Qué disolución acuosa de la columna derecha de la tabla siguiente se corresponde con la propiedad indicada en la izquierda? Justifique sus elecciones.

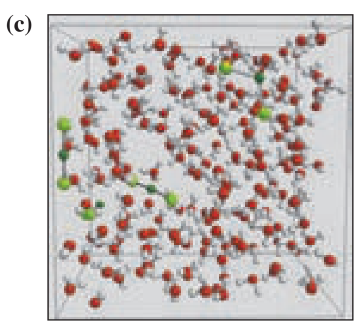
Propiedad	Disolución
1. la conductividad eléctrica	**a.** KCl(aq), 0,10 m
2. el punto de ebullición más bajo	**b.** $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq), 0,15 m
3. la presión de vapor más alta a 25 °C	**c.** CH_3COOH(aq), 0,10 m
4. el punto de congelación más bajo	**d.** NaCl, 0,05 m

129. ¿Cuál de los contenidos de los siguientes cubos representa $MgCl_2$ en disolución?

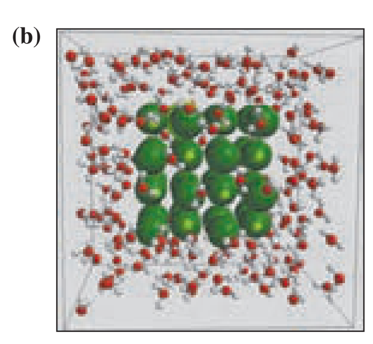
(a)



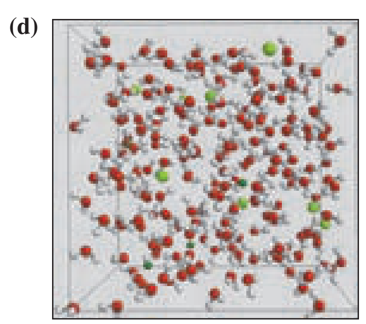
(c)



(b)



(d)



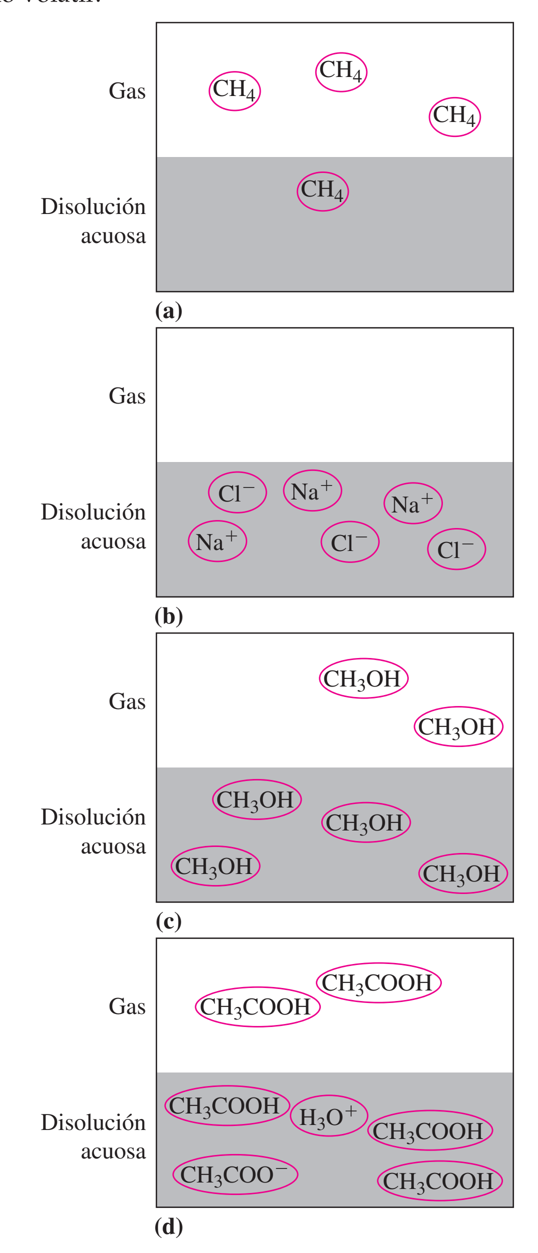
Leyenda: O ● H ● Cl ● Mg ●

130. ¿Cuál de los iones siguientes tiene la densidad de carga mayor? **(a)** Na^+; **(b)** F^-; **(c)** K^+; **(d)** Cl^-.

131. Cuando se disuelve NH_4Cl en un tubo de ensayo con agua, el tubo de ensayo se enfría. La magnitud ΔH_{red} para el NH_4Cl, ¿es mayor o menor que la suma de $\Delta H_{hidratación}$ de los iones?

132. En una disolución saturada a 25 °C y 1 bar, para los solutos siguientes, ¿qué factor aumentará la solubilidad? **(a)** Ar(g), disminución de la temperatura; **(b)** NaCl(s), aumento de la presión; **(c)** N_2, disminución de la presión; **(d)** CO_2, aumento del volumen.

133. ¿Cuál de los diagramas siguientes representa un soluto no volátil?



134. ¿Cuál es la fracción molar de un soluto no volátil en una disolución de hexano que tiene una presión de vapor de 600 mmHg a 68,7 °C, punto de ebullición normal del hexano? **(a)** 0,21; **(b)** 0,11; **(c)** 0,27; **(d)** 0,79.

135. 15,2 L de una disolución de almidón 0,312 M tiene una de las siguientes presiones osmóticas en bares a 75 °C **(a)** 13721,1; **(b)** 194,5; **(c)** 355,7; **(d)** 0,0016; **(e)** 9,03, ¿cuál es esta presión osmótica?

136. Si se disuelven 23,4 g de CaF_2 en 10,5 mol de agua, ¿cuál es el porcentaje en peso? **(a)** 0,028; **(b)** 1,59; **(c)** 11,0; **(d)** 12,4; **(e)** ninguno de estos.

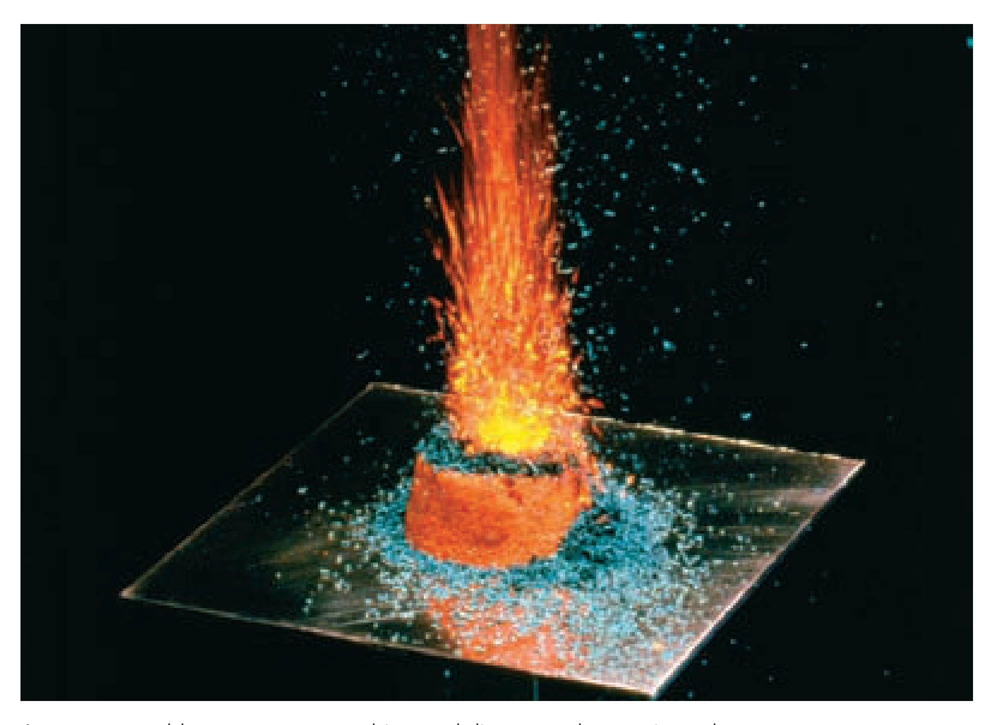
137. Utilizando el método de mapa conceptual presentado en el Apéndice E, construya un mapa conceptual que muestre las relaciones entre las diferentes unidades de concentración presentadas en la Sección 13.2.

138. Construya un mapa conceptual para las relaciones que existen entre las propiedades coligativas de las Secciones 13.6, 13.7, 13.8, y 13.9.

14

Cinética química

CONTENIDO



Aunque es estable a temperatura ambiente, el dicromato de amonio se descompone muy rápidamente tras ignición:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \xrightarrow{\Delta} N_2(g) + 4H_2O(g) + Cr_2O_3(s)$$

Las velocidades de las reacciones químicas y el efecto de la temperatura sobre las velocidades son algunos de los conceptos clave que se estudian en este capítulo.

El combustible de un cohete está diseñado para desprender rápidamente productos gaseosos y energía que proporcionen al cohete el máximo empuje. Guardamos la leche en la nevera para retardar las reacciones químicas que la hacen estropearse. Las estrategias que estamos desarrollando para disminuir la velocidad de deterioro de la capa de ozono se basan en la eliminación de intermedios clave procedentes de los clorofluorocarbonos (CFC), del ciclo de reacciones en que se consume el ozono. Los catalizadores se utilizan para reducir las emisiones peligrosas de los motores de combustión interna que contribuyen al *smog*. Todos estos ejemplos ilustran la importancia de la velocidad de las reacciones químicas. Además, la velocidad de una reacción depende del mecanismo de la reacción, es decir, de las sucesivas etapas moleculares que conducen de los reactivos a los productos. La *cinética química* se ocupa de la medida de las velocidades de reacción, de la predicción de estas velocidades y de cómo establecer los probables mecanismos de reacción a partir de los datos de velocidades de reacción.

Este capítulo comienza explicando el significado del término velocidad de una reacción y presentando algunas ideas sobre la medida de velocidades de reacción. A continuación se introducen ecuaciones matemáticas, denominadas ecuaciones de velocidad, que relacionan las velocidades de reacción con las concentraciones de los reactivos.

Finalmente, basándose en esta información, se vuelve a uno de los objetivos primordiales: establecer la relación entre las ecuaciones de velocidad y los mecanismos posibles de reacción.

14.1 La velocidad de una reacción química

El concepto de velocidad se refiere a algo que sucede en una unidad de tiempo. Un coche que viaja a 60 km/h, por ejemplo, recorre una distancia de 60 kilómetros en una hora. Para las reacciones químicas, la velocidad de reacción describe la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo.

Para ilustrar este concepto, considere la reacción que comienza nada más introducir los iones Fe^{3+} y Sn^{2+} simultáneamente en una disolución acuosa.

$$2\,Fe^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \qquad \textbf{(14.1)}$$

Suponga que pasados 38,5 s la concentración de $[Fe^{2+}]$ es 0,0010 M. En un período de tiempo, $\Delta t = 38{,}5$ s, la *variación* de la concentración de Fe^{2+}, que podemos representar como $\Delta[Fe^{2+}]$, es $\Delta[Fe^{2+}] = 0{,}0010\ M - 0 = 0{,}0010\ M$. La velocidad *media* de formación de Fe^{2+} durante este intervalo de tiempo es la variación de la concentración de Fe^{2+} dividida por el tiempo transcurrido.

◀ Recuerde que el símbolo [ ] significa «la molaridad de». Recuerde también que Δ significa «la variación de», es decir, el valor final menos el valor inicial.

$$\text{velocidad de formación de } Fe^{2+} = \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0{,}0010\ M}{38{,}5\ s} = 2{,}6 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$$

¿Cómo ha cambiado la concentración de Sn^{4+} en los 38,5 s que hemos estado controlando la concentración de Fe^{2+}? Es fácil ver que pasados 38,5 s, $\Delta[Sn^{4+}]$, será $0{,}00050\ M - 0 = 0{,}00050\ M$. Como solo se produce *un* ion Sn^{4+} por cada *dos* iones Fe^{2+}, el aumento de $[Sn^{4+}]$ será solo la mitad del aumento de $[Fe^{2+}]$. Por tanto, la velocidad de formación de Sn^{4+} es:

$$\text{velocidad de formación de } Sn^{4+} = \frac{0{,}00050\ M}{38{,}5\ s} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$$

También puede seguirse la reacción controlando las concentraciones de los reactivos. Así la cantidad de Fe^{3+} consumida es igual a la cantidad de Fe^{2+} producida. La *variación* de la concentración de Fe^{3+} es $\Delta[Fe^{3+}] = -0{,}0010$ M. Por tanto:

$$\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = \frac{-0{,}0010\ M}{38{,}5\ s} = -2{,}6 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$$

La magnitud anterior es la velocidad media de desaparición de $[Fe^{3+}]$ en este intervalo. Es una cantidad negativa porque $[Fe^{3+}]$ disminuye con el tiempo. La velocidad media de desaparición de Fe^{3+} se define como:

$$\text{velocidad de desaparición de } Fe^{3+} = -\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = 2{,}6 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$$

¿Por qué hay un signo negativo en la definición de esta velocidad? Es porque el término «velocidad de desaparición» implica que $[Fe^{3+}]$ disminuye con el tiempo. Cuando se dice que la velocidad de desaparición del Fe^{3+} es $2{,}6 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$, sabemos que la velocidad de cambio de la *concentración* debe ser $-2{,}6 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$.

De la misma manera que se ha expresado la velocidad de formación de Sn^{4+} en función de la de Fe^{2+}, se puede expresar la velocidad de desaparición de Sn^{2+} en función de la de Fe^{3+}, es decir, la velocidad de desaparición de Sn^{2+} es la mitad de la de Fe^{3+}, obteniéndose:

$$\text{velocidad de desparición de } Sn^{2+} = -1{,}3 \times 10^{-5}\ M\ s^{-1}$$

¿Cuál de las cuatro velocidades que hemos obtenido debe utilizarse como velocidad de la reacción (14.1)? Para evitar ambigüedades, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda definir una velocidad de reacción *general*, que aplicada a la reacción hipotética representada por la ecuación ajustada,

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

es

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g}\frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h}\frac{\Delta[H]}{\Delta t} \qquad \textbf{(14.2)}$$

En esta expresión, se toma el valor negativo de $\Delta[X]/\Delta t$, cuando X se refiere a un reactivo para asegurarnos que la **velocidad de reacción** en una magnitud positiva. Para obtener un único valor positivo es necesario dividir todas las velocidades por los respectivos coeficientes estequiométricos en la ecuación ajustada. Si aplicamos esta expresión a la reacción (14.1), obtenemos:

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Sn^{2+}]}{\Delta t}$$
$$= \frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Sn^{4+}]}{\Delta t} = 1{,}3 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

EJEMPLO 14.1 Expresión de la velocidad de una reacción

Suponga que en un instante determinado del transcurso de la reacción

$$A + 3\,B \longrightarrow 2\,C + 2\,D$$

$[B] = 0{,}9986$ M, y que 13,20 min más tarde $[B] = 0{,}9746$ M. ¿Cuál es la velocidad de reacción media durante este período de tiempo, expresada en M s^{-1}?

Planteamiento

Esta es una aplicación directa de la definición de velocidad de reacción, expresión (14.2). Para formular la velocidad, utilizamos $\Delta[B] = 0{,}9746\text{ M} - 0{,}9986\text{ M} = -0{,}0240\text{ M}$ y $\Delta t = 13{,}20$ min.

Resolución

La solución es:

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{-0{,}0240\text{ M}}{13{,}20\text{ min}} = 6{,}06 \times 10^{-4}\,\text{M min}$$

Para expresar la velocidad de reacción en moles por litro y segundo es necesario convertir min^{-1} en s^{-1}. Para ello se utiliza el factor de conversión 1 min/60 s.

$$\text{velocidad de reacción} = 6{,}06 \times 10^{-4}\,\text{M min}^{-1} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}} = 1{,}01 \times 10^{-5}\,\text{M s}^{-1}$$

También podríamos haber convertido 13,20 min en 792 s y haber utilizado $\Delta t = 792$ s para calcular la velocidad de reacción.

Conclusión

Registrando las variaciones de concentración a lo largo de un período de tiempo, se puede obtener la velocidad de reacción media. Recuerde que la velocidad de reacción se puede definir con respecto a cualquiera de los reactivos o productos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En un instante determinado del transcurso de la reacción $2\,A + B \longrightarrow C + D$, $[A] = 0{,}3629$ M. Pasados 8,25 min $[A] = 0{,}3187$ M. ¿Cuál es la velocidad de reacción media durante este intervalo de tiempo, expresada en M s^{-1}?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En la reacción $2\,A \longrightarrow 3\,B$, [A] disminuye desde 0,5684 M hasta 0,5522 M en 2,50 min. ¿Cuál es la velocidad media de formación de B durante este intervalo de tiempo, expresada en M s^{-1}?

14.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la reacción entre el nitrógeno gaseoso y el hidrógeno para formar amoníaco gaseoso, ¿cuáles son las velocidades relativas de desaparición de los dos reactivos? ¿Cómo es la velocidad de formación del producto con respecto a las velocidades de desaparición de los reactivos?

14.2 Medida de velocidades de reacción

Para determinar una velocidad de reacción es necesario medir las variaciones de la concentración con el tiempo. Un intervalo de tiempo puede medirse con cualquier tipo de cronómetro, pero, ¿cómo se pueden medir las variaciones de concentración durante una reacción química? Por otra parte ¿por qué hemos utilizado el término *velocidad media* al referirnos a la velocidad de reacción? Estas son dos de las preguntas que serán contestadas en esta sección.

RECUERDE

que según la expresión (14.2) la velocidad de esta reacción puede expresarse como velocidad de desaparición del H_2O_2 o como $2 \times$ velocidad de formación del $O_2(g)$.

Seguimiento de una reacción química

Un antiséptico muy utilizado es la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 por ciento, la acción antiséptica se debe a la liberación de $O_2(g)$ al descomponerse el H_2O_2. El $O_2(g)$ abandona la disolución de $H_2O_2(aq)$ y finalmente la reacción transcurre por completo*.

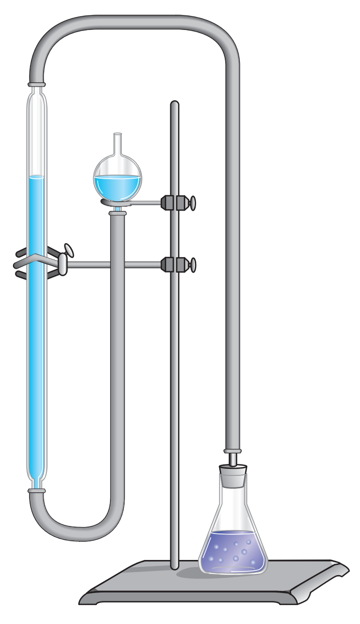
$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \textbf{(14.3)}$$

Podemos seguir el avance de la reacción centrándonos, o en la formación del $O_2(g)$ o en la desaparición de H_2O_2. Es decir, podemos

- Medir los volúmenes de $O_2(g)$ producidos a distintos tiempos (*veáse* la Figura 14.1) y establecer la relación entre estos volúmenes y la disminuición de la concentración de H_2O_2.
- Tomar de vez en cuando pequeñas muestras de la mezcla de reacción y analizar el contenido en H_2O_2 de estas muestras. Esto puede hacerse, por ejemplo, valorando con una disolución de $KMnO_4$ en medio ácido. La ecuación iónica neta para esta reacción de oxidación-reducción es

$$2\,MnO_4^-(aq) + 5\,H_2O_2(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 5\,O_2(g) \qquad \textbf{(14.4)}$$

La Tabla 14.1 proporciona datos para la descomposición del H_2O_2 y la Figura 14.2 muestra datos similares de forma gráfica.



▲ FIGURA 14.1
Dispositivo experimental para determinar la velocidad de descomposición del H_2O_2
El gas oxígeno liberado en la mezcla de reacción se retiene y se mide su volumen en una bureta de gases. A partir de este volumen, puede calcularse la cantidad de H_2O_2 consumida y la concentración de H_2O_2 que permanece sin reaccionar.

La velocidad de reacción expresada como una variación de concentración en un intervalo de tiempo

En la Tabla 14.2 se dan varios datos en azul tomados de la Figura 14.2. La columna III da las molaridades del H_2O_2 medidas a los tiempos indicados en la columna I. La columna II muestra el intervalo de tiempo *arbitrario* que hemos elegido, 400 s. La columna IV proporciona las variaciones de concentración que tienen lugar para cada intervalo de 400 s. Las velocidades de reacción, expresadas como velocidades de desparición del H_2O_2, se dan en la columna V. Los datos indican que la velocidad de reacción no es constante: cuánto más pequeña es la concentración que queda de H_2O_2, más lentamente tiene lugar la reacción.

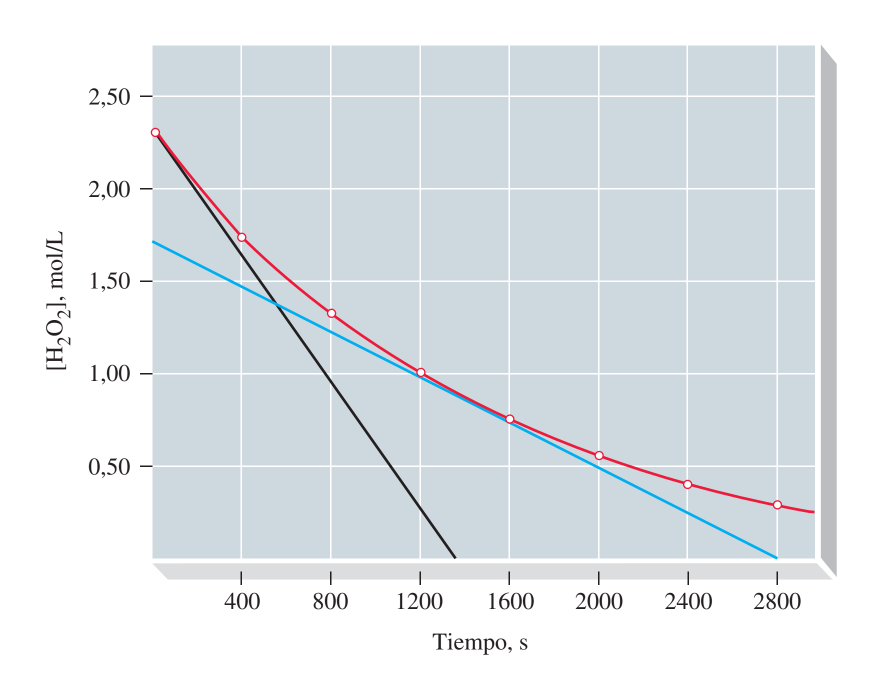
La velocidad de reacción expresada como la pendiente de una tangente

Cuando expresamos la velocidad de reacción como $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$, obtenemos simplemente un valor *medio* para el intervalo de tiempo Δt. Por ejemplo, en el intervalo de 1200 a 1600 s el valor medio de la velocidad es $6{,}3 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$ (cuarto valor de la columna V en la Tabla 14.2). Podemos pensar que este es el valor de la velocidad de reacción en la mitad del intervalo, a 1400 s. Podríamos también haber elegido $\Delta t = 200$ s en la Tabla 14.2. En este caso, para obtener la velocidad de reacción a $t = 1400$ s utilizaríamos los datos de concentraciones a $t = 1300$ s y $t = 1500$ s. La velocidad de reacción sería un poco menor que $6{,}3 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$. Cuanto más pequeño sea el intervalo elegido, más nos acercaremos al verdadero valor de la velocidad a $t = 1400$ s. Cuando Δt tiende a 0 s, la velocidad de reacción tiende al *valor opuesto de la pendiente de la línea tangente* a la curva de la Figu-

TABLA 14.1 Descomposición del H_2O_2

Tiempo, s	$[H_2O_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

* Aunque la reacción (14.3) transcurre completamente, lo hace muy lentamente. Generalmente se utiliza un catalizador para acelerar la reacción. Describiremos la función del catalizador en esta reacción en la Sección 14.11. Cuando se aplica a una herida $H_2O_2(aq)$, la enzima catalasa de la sangre cataliza su descomposición.



▶ FIGURA 14.2
Representación gráfica de los datos cinéticos de la reacción:

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Esta es la forma habitual de representar los datos de concentración frente a tiempo. Las velocidades de reacción se determinan a partir de las pendientes de las tangentes. La línea azul tiene una pendiente de $-1{,}70$ M/2800 s = $-6{,}1 \times 10^{-4}$ M s^{-1} En el Ejemplo 14.2 se describe la pendiente de la línea negra y su relación con la velocidad inicial de la reacción.

TABLA 14.2 Descomposición del H_2O_2. Datos cinéticos obtenidos a partir de los experimentales

I	II	III	IV	V
Tiempo, s	Δt, s	$[H_2O_2]$, M	$\Delta[H_2O_2]$, M	Velocidad de reacción $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$, M s^{-1}
0		2,32		
	400		−0,60	$15{,}0 \times 10^{-4}$
400		1,72		
	400		−0,42	$10{,}5 \times 10^{-4}$
800		1,30		
	400		−0,32	$8{,}0 \times 10^{-4}$
1200		0,98		
	400		−0,25	$6{,}3 \times 10^{-4}$
1600		0,73		
	400		−0,19	$4{,}8 \times 10^{-4}$
2000		0,54		
	400		−0,15	$3{,}8 \times 10^{-4}$
2400		0,39		
	400		−0,11	$2{,}8 \times 10^{-4}$
2800		0,28		

ra 14.2. La velocidad de la reacción determinada a partir de la pendiente de la tangente a la curva concentración-tiempo es la **velocidad de reacción instantánea** en el punto de la reacción en el que se dibuja la tangente. La mejor estimación de la velocidad de reacción del H_2O_2 a 1400 s se obtiene a partir de la pendiente de la línea tangente azul de la Figura 14.2: $-(-6{,}1 \times 10^{-4}$ M $s^{-1}) = 6{,}1 \times 10^{-4}$ M s^{-1}.

Para entender mejor la diferencia entre las velocidades de reacción medias e instantáneas, piense en hacer un recorrido por carretera de 160 kilómetros en 2,00 h. La velocidad *media* es 80 km/h. La velocidad *instantánea* es la lectura del velocímetro en cualquier instante.

▶ Aunque la velocidad media de un vehículo no exceda el límite de velocidad, podemos tener una multa por una velocidad instantánea excesiva.

14.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Hay alguna manera de distinguir entre la velocidad de reacción media y la velocidad de reacción instantánea?

Si conoce el cálculo diferencial, probablemente conocerá la respuesta. Si la velocidad de la reacción (14.3) se expresa como

$$\lim_{\Delta t \longrightarrow 0} \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

se pueden sustituir en esta expresión los incrementos por las diferenciales $-d[H_2O_2]$ y dt, obteniéndose

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt}$$

Por tanto, la notación con incrementos (sin tomar el límite $\Delta t \longrightarrow 0$) indica velocidad *media* y la notación diferencial velocidad *instantánea*.

Velocidad de reacción inicial

A veces deseamos simplemente conocer la velocidad de reacción cuando los reactivos se ponen inicialmente en contacto, es decir, la **velocidad de reacción inicial**. Una manera de obtener este valor es a partir de la tangente en el gráfico concentración-tiempo para $t = 0$. Otra manera consiste en medir la concentración de los reactivos elegidos tan pronto como sea posible una vez mezclados, obteniendo así Δ[reactivos] para un intervalo de tiempo muy pequeño (Δt) a prácticamente $t = 0$. Estas dos posibilidades conducen al mismo resultado, si nos limitamos al intervalo de tiempo en que la tangente y la curva concentración-tiempo prácticamente coinciden. En la Figura 14.2 esto sucede durante aproximadamente los primeros 200 s.

EJEMPLO 14.2 Determinación y utilización de una velocidad de reacción inicial

A partir de los datos de la Tabla 14.1 y de la Figura 14.2 para la descomposición del H_2O_2, **(a)** determine la velocidad inicial de la reacción y **(b)** $[H_2O_2]_t$ a $t = 100$ s, suponiendo que la velocidad inicial es constante durante los primeros 100 s.

Planteamiento

Para determinar la velocidad de reacción inicial a partir de la pendiente de la recta tangente, utilizamos en la parte **(a)** las intersecciones con los ejes de la recta tangente negra. En la parte **(b)** se supone que la velocidad determinada en la parte **(a)** se mantiene constante durante, al menos, 100 s.

Resolución

(a) $t = 0$, $[H_2O_2] = 2{,}32$ M; $t = 1360$ s, $[H_2O_2] = 0$.

$$\text{velocidad de reacción inicial} = -(\text{pendiente de la recta tengente}) = \frac{-(0 - 2{,}32)\,\text{M}}{(1360 - 0)\text{s}}$$

$$= 1{,}71 \times 10^{-3}\,\text{M s}^{-1}$$

Otro método alternativo consiste en utilizar datos de la Tabla 14.1: $[H_2O_2] = 2{,}32$ M a $t = 0$ s y $[H_2O_2] = 2{,}01$ M a $t = 200$ s.

$$\text{velocidad inicial} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(2{,}01 - 2{,}32)\,\text{M}}{200\,\text{s}}$$

$$= 1{,}6 \times 10^{-3}\,\text{M s}^{-1}$$

(continúa)

(b) Puesto que:

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

se obtiene:

$$1{,}71 \times 10^{-3}\,\text{M s}^{-1} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{100\,\text{s}}$$

$$-(1{,}71 \times 10^{-3}\,\text{M s}^{-1})(100\,\text{s}) = \Delta[H_2O_2] = [H_2O_2]_t - [H_2O_2]_0$$

$$-1{,}71 \times 10^{-1}\,\text{M} = [H_2O_2]_t - 2{,}32\,\text{M}$$

$$[H_2O_2]_t = 2{,}32\,\text{M} - 0{,}17\,\text{M} = 2{,}15\,\text{M}$$

Conclusión

En la parte **(a)** la concordancia entre ambos métodos es bastante buena, aunque podría mejorar si el intervalo de tiempo fuese menor de 200 s. El resultado más preciso es presumiblemente el basado en la tangente, puesto que está expresado con más cifras significativas. Por otra parte, la fiabilidad de la tangente depende del cuidado con que haya sido trazada. Otra razón a favor del método gráfico es que tiende a minimizar el efecto de los errores que podrían tener los puntos correspondientes a cada dato. En la parte **(b),** si hubiesemos usado la velocidad inicial = $1{,}6 \times 10^{-3}$ M s^{-1}, se habría obtenido $[H_2O_2]t$ = 2,16 M.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine para la reacción (14.3) **(a)** la velocidad *instantánea* de la reacción a 2400 s y **(b)** $[H_2O_2]$ a 2450 s. (*Sugerencia:* suponga que la velocidad instantánea a 2400 s se mantiene constante durante los siguientes 50 s.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilizando *solamente* datos de la Tabla 14.2 determine $[H_2O_2]$ para t = 100 s. Compare este valor con el calculado en el Ejemplo 14.2(b). Explique los motivos de la diferencia observada.

14.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Más adelante en este capítulo se verá que, para ciertas reacciones, las velocidades de reacción instantánea e inicial, son iguales a lo largo de toda la reacción. ¿Cómo debe ser la forma del gráfico concentración-tiempo en estas reacciones?

14.3 Dependencia de las velocidades de reacción con la concentración. Ecuación de velocidad

▶ La mayoría de las ecuaciones de velocidad se han obtenido experimentalmente, por tanto, son empíricas.

Uno de los objetivos en el estudio de la cinética química es la obtención de una ecuación que pueda utilizarse para predecir la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos. Esta ecuación, determinada experimentalmente, se denomina **ecuación de velocidad**.

Considere la reacción hipotética

$$a\text{A} + b\text{B} \cdots \longrightarrow g\text{G} + h\text{H} \cdots \qquad \textbf{(14.5)}$$

donde a, b, ... son los coeficientes de la ecuación ajustada. Frecuentemente se puede expresar la velocidad de esta reacción como*

$$\text{velocidad de reacción} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \cdots \qquad \textbf{(14.6)}$$

▶ Los exponentes en la ecuación de velocidad no son necesariamente iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química. Además, el valor de k varía con la temperatura, a pesar de denominarse *constante de velocidad*.

Los términos [A], [B], ... son las molaridades de los reactivos. Los exponentes, m, n, ... son generalmente números enteros positivos y pequeños, aunque en algunos casos pueden

* Se supone que la reacción (14.5) transcurre por completo. Si la reacción fuese reversible, la ecuación de velocidad sería más compleja que la (14.6). Esta ecuación, sin embargo, puede utilizarse incluso para calcular velocidades *iniciales* de reacciones reversibles porque en los instantes iniciales de la reacción no hay productos suficientes para que la reacción inversa transcurra de forma apreciable.

ser cero o números fraccionarios y/o negativos. Hay que determinarlos experimentalmente y por lo general, *no* están relacionados con los coeficientes estequiométricos a, b, ..., es decir, frecuentemente $m \neq a$, $n \neq b$, y así sucesivamente.

El término *orden* está relacionado con los exponentes de la ecuación de velocidad y se utiliza de dos maneras: (1) Si $m = 1$, se dice que la reacción es de *primer orden con respecto a A*. Si $n = 2$, la reacción es de *segundo orden con respecto a B*, y así sucesivamente. (2) El **orden de reacción** *total* es la suma de todos los exponentes: $m + n + \cdots$. La constante de proporcionalidad k relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos y se denomina **constante de velocidad** de la reacción. Su valor depende de la reacción propiamente dicha, de la presencia de un catalizador (si lo hubiere) y de la temperatura. *Cuanto mayor sea el valor de k, más rápido tendrá lugar la reacción*. La forma general de la ecuación de velocidad y las unidades de k dependen del orden de la reacción (es decir, de los valores de los exponentes).

◀ Un error frecuente consiste en identificar la velocidad y k. Como muestra la Ecuación (14.6), en general, velocidad $\neq k$. La constante de velocidad, k, es uno de los factores que afectan a la velocidad de reacción, pero no el único.

A partir de la ecuación de velocidad se puede:

- Calcular las velocidades de la reacción conocidas las concentraciones de los reactivos.
- Obtener una ecuación que exprese la concentración de un reactivo en función del tiempo.

Pero, ¿cómo puede establecerse la ecuación de velocidad? Se necesita utilizar datos *experimentales* como los descritos en la Sección 14.2. El método que se describe a continuación es uno de los que están especialmente indicados.

Método de las velocidades iniciales

Como su nombre implica, este método requiere trabajar con las velocidades *iniciales* de la reacción. Como ejemplo, veamos una reaccción específica, la que tiene lugar entre el cloruro de mercurio(II) y el ion oxalato.

$$2\,HgCl_2(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + 2\,CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \qquad \mathbf{(14.7)}$$

Se puede escribir para esta reacción una ecuación de velocidad de prueba

$$\text{velocidad de reacción} = k[HgCl_2]^m[C_2O_4^{2-}]^n \qquad \mathbf{(14.8)}$$

La reacción puede seguirse midiendo la cantidad de $Hg_2Cl_2(s)$ formada en función del tiempo. En la Tabla 14.3 se dan datos que podemos suponer basados en la velocidad de formación de Hg_2Cl_2 o en la velocidad de desaparición de $C_2O_4^{2-}$. En el Ejemplo 14.3, se utilizan estos datos para ilustrar el método de las velocidades iniciales.

TABLA 14.3 Datos cinéticos para la reacción: $2\,HgCl_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,Cl^- + 2\,CO_2 + Hg_2Cl_2$

Experimento	$[HgCl_2]$, M	$[C_2O_4^{2-}]$, M	Velocidad inicial, M min^{-1}
1	$[HgCl_2]_1 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_1 = 0{,}15$	$R_1 = 1{,}8 \times 10^{-5}$
2	$[HgCl_2]_2 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_2 = 0{,}30$	$R_2 = 7{,}1 \times 10^{-5}$
3	$[HgCl_2]_3 = 0{,}052$	$[C_2O_4^{2-}]_3 = 0{,}30$	$R_3 = 3{,}5 \times 10^{-5}$

EJEMPLO 14.3 Determinación del orden de una reacción por el método de las velocidades iniciales

Utilice los datos de la Tabla 14.3 para establecer el orden de la reacción (14.7) con respecto a $HgCl_2$ y $C_2O_4^{2-}$ y también el orden total de la reacción.

Planteamiento

Es necesario determinar los valores de m y n en la Ecuación (14.8). Al comparar los experimentos 2 y 3, se observa que $[HgCl_2]$ prácticamente se duplica (0,105 M $\approx 2 \times 0{,}052$ M) mientras que $[C_2O_4^{2-}]$ se mantiene constante (en 0,30 M). Observe también que $R_2 = 2 \times R_3$ ($7{,}1 \times 10^{-5} \approx 2 \times 3{,}5 \times 10^{-5}$) En la ecuación de velocidad siguiente, en vez de utilizar las concentraciones y velocidades reales, se trabaja con sus símbolos.

(continúa)

Resolución

Empezaremos escribiendo,

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^m \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (2 \times [HgCl_2]_3)^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$R_3 = k \times [HgCl_2]_3^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{2 \times \cancel{R_3}}{\cancel{R_3}} = 2 = \frac{\cancel{k} \times 2^m \times \cancel{[HgCl_2]_3^m} \times \cancel{[C_2O_4^{2-}]_3^n}}{\cancel{k} \times \cancel{[HgCl_2]_3^m} \times \cancel{[C_2O_4^{2-}]_3^n}} = 2^m$$

Para que $2^m = 2$, $m = 1$.

Para determinar el valor de n, se puede calcular la relación R_2/R_1. Ahora $[C_2O_4^{2-}]$ se duplica y $[HgCl_2]$ se mantiene constante. Utilicemos esta vez las concentraciones reales en vez de los símbolos. Además, ahora tenemos el valor $m = 1$.

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^1 \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (0{,}105)^1 \times (2 \times 0{,}15)^n$$

$$R_1 = k \times [HgCl_2]_1^1 \times [C_2O_4^{2-}]_1^n = k \times (0{,}105)^1 \times (0{,}15)^n$$

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{7{,}1 \times 10^{-5}}{1{,}8 \times 10^{-5}} \approx 4 = \frac{\cancel{k} \times \cancel{(0{,}105)^1} \times 2^n \times \cancel{(0{,}15)^n}}{\cancel{k} \times \cancel{(0{,}105)^1} \times \cancel{(0{,}15)^n}} = 2^n$$

Para que $2^n = 4$, $n = 2$.

Conclusión

Resumiendo, la reacción es de *primer* orden en $HgCl_2$ ($m = 1$), de *segund*o orden en $C_2O_4^{2-}$ ($n = 2$) y de *tercer orden total* ($m + n = 1 + 2 = 3$). En este ejemplo hemos encontrado n resolviendo la ecuación: $2^n = 4$. En otros casos, se puede precisar resolver una ecuación con números no enteros, por ejemplo: $2^n = 1{,}4143$. En tal caso se pueden tomar logaritmos a ambos lados, $\log (2^n) = \log (1{,}4143)$ y despejar n, para obtener $n = \log (1{,}4143)/\log (2)$. La respuesta es $n = 0{,}5$. Consulte el Apéndice A-2 si no conoce el cálculo logarítmico.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La descomposición del N_2O_5 viene dada por la siguiente ecuación:

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

Para un valor inicial $[N_2O_5] = 3{,}15$ M, la velocidad de reacción inicial es $= 5{,}45 \times 10^{-5}$ M s^{-1} y cuando $[N_2O_5] = 0{,}78$ M, la velocidad de reacción inicial es $1{,}35 \times 10^{-5}$ M s^{-1}. Determine el orden de esta reacción de descomposición.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Considere un hipotético experimento 4 en la Tabla 14.3 cuyas condiciones iniciales son $[HgCl_2]_4 = 0{,}025$ M y $[C_2O_4^{2-}]_4 = 0{,}045$ M. Prediga la velocidad inicial de la reacción.

En el Ejemplo 14.3 hicimos una observación importante: si una reacción es de *primer orden* en uno de los reactivos, al duplicarse la concentración inicial de ese reactivo, se duplica la velocidad de reacción inicial. A continuación se da el efecto general de *duplicar* la concentración de un reactivo, mientras se mantienen constantes las concentraciones de los otros reactivos:

► Observe que las velocidades demasiado rápidas para los métodos tradicionales de análisis se siguen por métodos espectroscópicos.

- *Orden cero* respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial *no cambia*.
- *Primer orden* respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *duplica.*
- *Segundo orden* respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *multiplica por cuatro.*
- *Tercer orden* respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *multiplica por ocho*.

Como ya se ha indicado, las unidades de la constante de velocidad k dependen del orden de reacción a través de la ecuación de velocidad. El miembro de la izquierda de la ecuación de velocidad tiene unidades de M (tiempo)$^{-1}$, las unidades de k deben ser tales que el miembro de la derecha también tenga, después de simplificar, unidades de M (tiempo)$^{-1}$. Así, para la ecuación de velocidad del Ejemplo 14.3,

ley de velocidad:	velocidad de reacción =	k ×	$[HgCl_2]$ ×	$[C_2O_4^{2-}]^2$
unidades:	M min^{-1}	M^{-2} min^{-1}	M	M^2

Una vez que tenemos los exponentes en una ecuación de velocidad, podemos determinar el valor de la constante de velocidad k. Para ello, solo se necesita la velocidad de reacción correspondiente a unas concentraciones iniciales conocidas de los reactivos, como se explica en el Ejemplo 14.4.

EJEMPLO 14.4 Utilización de la ecuación de velocidad

Utilice los resultados del Ejemplo 14.3 y los datos de la Tabla 14.3 para establecer el valor de k en la ecuación de velocidad (14.8).

Planteamiento

Se pueden utilizar datos de cualquiera de los tres experimentos de la Tabla 14.3, junto con los valores $m = 1$ y $n = 2$.

Resolución

Primero, se despeja k en la Ecuación (14.8).

$$k = \frac{R_1}{[HgCl_2][C_2O_4{}^{2-}]^2} = \frac{1{,}8 \times 10^{-5}\,M\,min^{-1}}{0{,}105\,M \times (0{,}15)^2\,M^2} = 7{,}6 \times 10^{-3}\,M^{-2}\,min^{-1}$$

Conclusión

Si los datos de velocidad de la Tabla 14.3 estuvieran basados en la desaparición del $HgCl_2$, en lugar del $C_2O_4{}^{2-}$, R_1 sería dos veces mayor y k en la ecuación general de velocidad estaría basada en $\frac{1}{2} \times \Delta[HgCl_2]/\Delta t$. Observe que las unidades son $M^{-2}\,min^{-1}$, que son las adecuadas para una ecuación de tercer orden. Comprobando las unidades de la respuesta nos aseguramos de que no hemos cometido errores.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una reacción tiene la ecuación de velocidad: velocidad = $k[A]^2[B]$. Cuando [A] = 1,12 M y [B] = 0,87 M, la velocidad de reacción = $4{,}78 \times 10^{-2}\,M\,s^{-1}$. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la velocidad de la reacción (14.7) cuando $[HgCl_2] = 0{,}050$ M y $[C_2O_4{}^{2-}] = 0{,}025$ M?

14.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La velocidad de descomposición del acetaldehído gaseoso, CH_3CHO, a gas metano y monóxido de carbono se incrementa en un factor de 2,83 cuando la concentración inicial de acetaldehído se duplica. ¿Cuál es el orden de esta reacción?

14.4 Reacciones de orden cero

Una **reacción de orden cero** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \cdots$, es igual a 0. Como ejemplo, consideremos una reacción en la que un solo reactivo A se descompone en productos.

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

Si la reacción es de orden cero, la ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^0 = k = \text{constante} \qquad \textbf{(14.9)}$$

Otras características de estas reacciones de orden cero son:

- El gráfico concentración-tiempo es una línea recta de pendiente *negativa* (*véase* la Figura 14.3).
- La velocidad de reacción, que es igual a k y permanece constante en el transcurso de la reacción, es la pendiente de esta recta *cambiada de signo*.
- Las unidades de k son las mismas que las de la velocidad de reacción; mol L^{-1} (tiempo)$^{-1}$, por ejemplo, mol $L^{-1}\,s^{-1}$ o $M\,s^{-1}$.

La Ecuación (14.9) es la ecuación de velocidad para una reacción de orden cero. Otra ecuación útil es la denominada **ecuación integrada de velocidad,** que expresa la concentración de un reactivo en función del tiempo. Podemos establecer esta ecuación con bas-

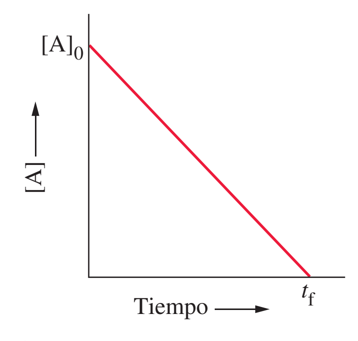
► En la Sección 14.9 se estudia la dependencia de k con la temperatura.

14.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuál es exactamente la diferencia entre la velocidad de una reacción y la constante de velocidad de una reacción?

Muchos estudiantes tienen dificultades con esta distinción. Recuerde que una *velocidad de reacción* indica cómo cambia la cantidad de un reactivo o producto con el tiempo y se suele expresar en moles por litro y por tiempo. Una velocidad de reacción puede establecerse mediante una expresión del tipo $-\Delta[\mathrm{A}]/\Delta t$, a partir de una tangente en un gráfico concentración-tiempo y por cálculo, a partir de una ecuación de velocidad. En la mayor parte de los casos, la velocidad de una reacción depende en gran medida de las concentraciones de los reactivos y por consiguiente cambia continuamente durante la reacción.

La *constante de velocidad* de una reacción (k) relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos. Generalmente no es en sí misma una velocidad de reacción, pero puede utilizarse para calcular velocidades de reacción. Una vez que se establece el valor de k a una temperatura dada, *este valor queda fijado*, independientemente de las concentraciones de los reactivos. Mientras que las unidades de las velocidades de reacción no dependen del orden de la reacción, las de k sí dependen, como se ve en esta sección y en las dos siguientes.



▲ FIGURA 14.3
Una reacción de orden cero: A ⟶ productos
La concentración inicial del reactivo A es $[\mathrm{A}]_0$, es decir, $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ para $t = 0$. [A] disminuye hasta que cesa la reacción. Esto sucede para el tiempo t_f, cuando $[\mathrm{A}] = 0$. La pendiente de la línea es:

$$\frac{(0 - [\mathrm{A}]_0)}{(t_f - 0)} = -\frac{[\mathrm{A}]_0}{t_f}.$$

La constante de velocidad es la pendiente cambiada de signo:

$$k = -\text{pendiente} = \frac{[\mathrm{A}]_0}{t_f}.$$

tante facilidad a partir del gráfico de la Figura 14.3. Comencemos con la ecuación general de una línea recta

$$y = mx + b$$

y sustituyamos $y = [\mathrm{A}]_t$ (la concentración de A para un tiempo cualquiera t); $x = t$ (tiempo); $b = [\mathrm{A}]_0$ (la concentración inicial de A para el tiempo $t = 0$); y $m = -k$ (m, pendiente de la línea recta, se obtiene como se indica en la Figura 14.3).

$$[\mathrm{A}]_t = -kt + [\mathrm{A}]_0 \qquad \textbf{(14.10)}$$

► Los ejemplos más importantes de reacciones de orden cero se encuentran quizá en la actividad de las enzimas. Las reacciones catalizadas por enzimas se verán en la Sección 14.11.

14.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Tiene algo que ver el cálculo integral con el término ecuación de velocidad «integrada»?

Como podría esperarse, la respuesta es afirmativa. La velocidad de reacción para una ecuación de velocidad como la (14.9) es una velocidad *instantánea*, que puede representarse mediante diferenciales, como se vio en el apartado ¿Está preguntándose…? 14.1. Cuando se sustituye la velocidad de reacción en la ecuación de velocidad de una reacción de orden cero por $-d[\mathrm{A}]/dt$ se obtiene la ecuación: $-d[\mathrm{A}]/dt = k$. Si se separan las variables se obtiene: $d[\mathrm{A}] = -kdt$. Ahora se puede aplicar el método del cálculo integral y obtener sucesivamente las siguientes ecuaciones. La última de ellas, es la ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden cero, Ecuación (14.10).

$$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]_t} d[\mathrm{A}] = -k\int_0^t dt, \qquad [\mathrm{A}]_t - [\mathrm{A}]_0 = -kt, \qquad [\mathrm{A}]_t = -kt + [\mathrm{A}]_0 \qquad \textbf{(14.10)}$$

14.5 Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \cdots$, es igual a 1. Un tipo muy frecuente de reacciones de primer orden y el único que consideraremos en este texto, es aquel en que un único reactivo se descompo-

ne en productos. La reacción (14.3), reacción de descomposición del H_2O_2 descrita en la Sección 14.2, es una reacción de primer orden.

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

La velocidad de reacción depende de la concentración de H_2O_2 elevada a la potencia *unidad*, es decir,

$$\text{velocidad de reacción} = k[H_2O_2] \qquad \textbf{(14.11)}$$

Es fácil establecer que la reacción (14.3) es de primer orden mediante el método de las velocidades iniciales, pero hay otras maneras de reconocer una reacción de primer orden.

Ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden

Comencemos nuestra discusión sobre las reacciones de primer orden, al igual que hicimos para las reacciones de orden cero, examinando una reacción hipotética

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

◀ La mayor parte de los procesos en la naturaleza siguen cinéticas de primer orden. Si tuviéramos un banco que pagase intereses continuamente, nuestros fondos crecerían exponencialmente.

cuya ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \qquad \textbf{(14.12)}$$

La ecuación *integrada* de velocidad para esta reacción de primer orden se puede obtener aplicando en la Ecuación (14.12) la técnica de cálculo de la *integración*. La obtención de esta expresión se muestra en el siguiente apartado ¿Está preguntándose…? 14.4, y el resultado es

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{o} \quad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \qquad \textbf{(14.13)}$$

$[A]_t$ es la concentración de A para el tiempo t, $[A]_0$ es la concentración para $t = 0$ y k es la constante de velocidad. Como los logaritmos de los números son adimensionales, el producto $-k \times t$ también debe serlo. Esto significa que las unidades de k en una reacción de primer orden son $(\text{tiempo})^{-1}$, como por ejemplo: s^{-1} o min^{-1}. La Ecuación (14.13) es la de una línea recta.

RECUERDE

que debido a la dispersión de los datos experimentales en un gráfico lineal el valor de k obtenido a partir de la Ecuación (14.13) pueder ser menos preciso que el obtenido a partir de la pendiente de la recta.

Ecuación de una recta

$$\underbrace{\ln[A]_t}_{y} = \underbrace{(-k)t}_{m \cdot x} + \underbrace{\ln[A]_0}_{b}$$

14.4 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se obtiene la ecuación de velocidad integrada de una reacción de primer orden?

En forma diferencial, la ecuación de velocidad de la reacción: A $\longrightarrow$ productos, es $d[A]/dt = -k[A]$.

Separando variables se obtiene la expresión $d[A]/[A] = -kdt$.

La integración de esta expresión entre los límites $[A]_0$ a tiempo $t = 0$ y $[A]_t$ para el tiempo t, se expresa como

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt, \quad \text{o bien} \quad \ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

El resultado de la integración es la ecuación integrada de velocidad.

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad \textbf{(14.13)}$$

EJEMPLO 14.5 Utilización de la ecuación integrada de velocidad de una reacción de primer orden

Se permite que se descomponga H_2O_2(aq), inicialmente con concentración 2,32 M. ¿Cuál será el valor de $[H_2O_2]$ para $t = 1200$ s? Utilice para esta descomposición de primer orden $k = 7{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Planteamiento

Se conocen tres de las cuatro magnitudes que intervienen en la Ecuación (14.13):

$$k = 7{,}30 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1} \qquad t = 1200\,\text{s}$$
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2{,}32\,\text{M} \qquad [\text{H}_2\text{O}_2]_t = ?$$

Tan solo hay que resolver la ecuación para obtener la que falta.

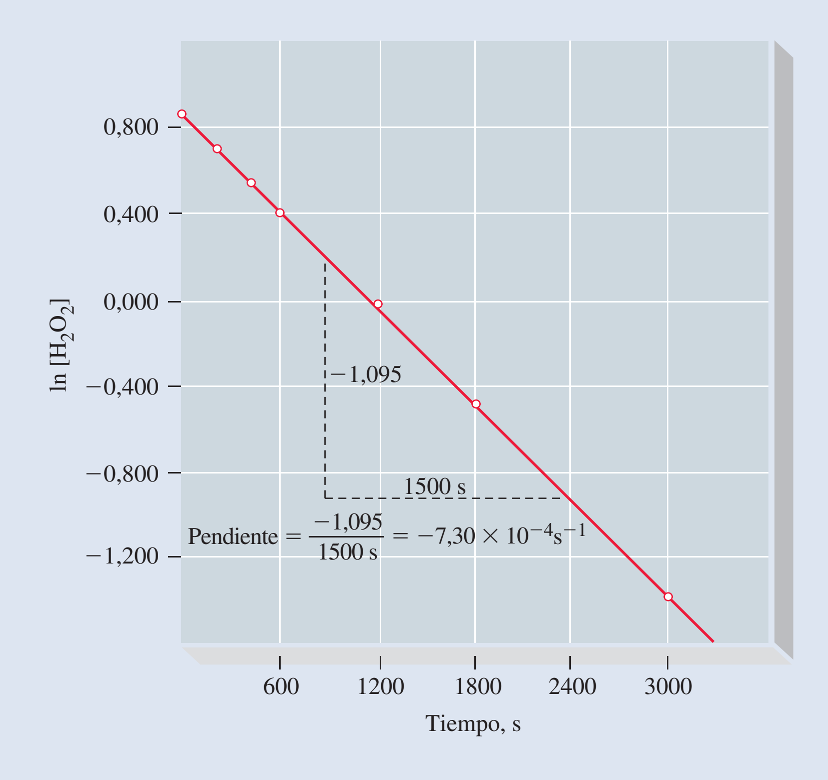
Resolución

Sustituyamos los datos en la expresión (14.13):

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_t = -kt + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0$$
$$= -(7{,}30 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1} \times 1200\,\text{s}) + \ln 2{,}32$$
$$= -0{,}876 + 0{,}842 = -0{,}034$$
$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = e^{-0{,}034} = 0{,}967\,\text{M}$$

Conclusión

Este valor calculado está de acuerdo con el valor de 0,98 M determinado experimentalmente.



◀ FIGURA 14.4
Comprobación de una reacción de primer orden: descomposición del H_2O_2(aq)
Se representa ln $[H_2O_2]$ frente a t. Los datos se basan en los de la Tabla 14.1 y se dan a continuación. La pendiente de la línea se utiliza en el texto.

t, s	$[H_2O_2]$, M	$\ln[H_2O_2]$
0	2,32	0,842
200	2,01	0,698
400	1,72	0,542
600	1,49	0,399
1200	0,98	−0,020
1800	0,62	−0,48
3000	0,25	−1,39

EJEMPLO PRÁCTICO A: La reacción A ⟶ 2 B + C es de primer orden. Si inicialmente [A] = 2,80 M y $k = 3{,}02 \times 10^{-3}\ s^{-1}$, ¿cuál será el valor de [A] transcurrridos 325 s?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Demuestre que la descomposición del H_2O_2 es una reacción de primer orden utilizando los datos tabulados en la Figura 14.4 y la Ecuación (14.13). (*Sugerencia:* utilice una pareja de datos: $[H_2O_2]_0$ y $[H_2O_2]_t$ y sus correspondientes tiempos para obtener k. Repita este cálculo utilizando otras parejas de datos. ¿Cómo deben ser los resultados?)

Una prueba sencilla para reconocer una reacción de primer orden consiste en representar el logaritmo neperiano de la concentración de un reactivo frente al tiempo y ver si el gráfico es lineal. En la Figura 14.4 se representan los datos de la Tabla 14.1 y se obtiene la constante de velocidad a partir de la pendiente de la recta: $k = -$ pendiente $= -(-7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}) = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Otra alternativa es un procedimiento no gráfico, que se ilustra en el Ejemplo práctico 14.5B, consistente en sustituir las parejas de datos en la Ecuación (14.13) y despejar k.

Aunque hasta ahora solo se han hemos utilizado concentraciones molares en las ecuaciones cinéticas, a veces se puede trabajar directamente con las masas de los reactivos. Otra posibilidad es trabajar directamente con una fracción de los reactivos consumidos, como cuando se emplea el concepto de vida media.

La **vida media** de una reacción es el tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo, el tiempo transcurrido al reducirse a la mitad del valor inicial la cantidad o concentración de reactivo. Es decir, para $t = t_{1/2}$, $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$. Para este tiempo, la Ecuación (14.13) adopta la forma

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = \ln\frac{\frac{1}{2}\cancel{[A]_0}}{\cancel{[A]_0}} = \ln\frac{1}{2} = -\ln 2 = -k \times t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \qquad \textbf{(14.14)}$$

La Ecuación (14.14) es válida solo para reacciones de primer orden. Se deducirán las expresiones de la vida media para otros tipos de reacciones a medida que vayan apareciendo.

Para la descomposición del $H_2O_2(aq)$, reacción descrita en la Sección 14.2, se concluye que la vida media es

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = 9{,}49 \times 10^2\ s = 949\ s$$

La Ecuación (14.14) indica que la *vida media es constante para una reacción de primer orden*. Así que, independientemente del valor de $[A]_0$ en el momento en que comenzamos a seguir una reacción, para $t = t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Depués de *dos* vidas medias, es decir, para $t = 2 \times t_{1/2}$. $[A] = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}[A]_0 \times \frac{1}{4}[A]_0$. Para $t = 3 \times t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{8}[A]_0$ y así sucesivamente.

◀ La vida media es constante para las reacciones de primer orden, pero no es constante para las reacciones de orden cero o de segundo orden. Para las reacciones de orden cero la vida media disminuye cuando disminuye la concentración de los reactivos. Para una reacción de segundo orden, la vida media aumenta cuando disminuye la concentración de los reactivos.

La constancia de la vida media y su independencia de la concentración inicial puede utilizarse como prueba de una reacción de primer orden. Inténtelo con el simple gráfico concentración-tiempo de la Figura 14.2. Es decir, comenzando con $[H_2O_2] = 2{,}32$ M para $t = 0$, ¿para qué valor del tiempo $[H_2O_2] = 1{,}16$ M? 0,58 M? 0,29 M? Comenzando con $[H_2O_2] = 1{,}50$ M para $t = 600$ s, ¿para qué valor del tiempo es $[H_2O_2] = 0{,}75$ M?

En la discusión anterior se ha supuesto que el coeficiente estequiométrico $a = 1$. ¿Cómo sería la ecuación de velocidad si $a \neq 1$? En este caso, la reacción sería:

$$a\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

para la cual, la ecuación de velocidad es,

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

que reordenando se transforma en,

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = ak[A]$$

La expresión anterior es similar a la Ecuación (14.12) excepto que aparece ak en lugar de k. Como consecuencia, la ecuación integrada de velocidad y la vida media de la reacción $aA \longrightarrow$ productos se pueden obtener de las ecuaciones (14.13) y (14.14), reemplazando k por ak. Así se obtiene,

$$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0 \quad \text{y} \quad t_{1/2} = \frac{0{,}693}{ak}$$

En el Ejemplo 14.6 se muestra cómo una reacción de primer orden puede describirse también en función del porcentaje de reactivo consumido o remanente.

EJEMPLO 14.6 Reacción de primer orden en función de la fracción o porcentaje de reactivo consumido

Utilizando el valor $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ para la descomposición de primer orden del $H_2O_2(aq)$, determine el porcentaje de H_2O_2 que se ha descompuesto en los primeros 500,0 s después de iniciarse la reacción.

Planteamiento

La razón $[H_2O_2]_t/[H_2O_2]_0$ representa la fracción de la cantidad inicial de H_2O_2 que permanece *sin reaccionar* para el tiempo t. Nuestro problema es evaluar la razón para $t = 500{,}0$ s. Esto se hace por medio de la Ecuación (14.13) que relaciona la concentración a $t = 0$ con la concentración a otro tiempo.

Resolución

Sustituyamos los datos en la Ecuación (14.13):

$$\ln\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = -kt = -7{,}30 \times 10^{-4}\,s^{-1} \times 500{,}0\,s = -0{,}365$$

$$\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = e^{-0{,}365} = 0{,}694 \qquad y \qquad [H_2O_2]_t = 0{,}694[H_2O_2]_0$$

La fracción de H_2O_2 que queda es 0,694, o 69,4 por ciento. El porcentaje de H_2O_2 que se ha descompuesto es $100 - 69{,}4 = 30{,}6\%$.

Conclusión

La forma integrada de la ecuación de velocidad se utiliza para determinar concentraciones en función del tiempo. La forma integrada de la ecuación de velocidad para las reacciones de primer orden es aplicable a muchos tipos de reacciones y procesos. Volveremos a ver esta ecuación al hablar de radiactividad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Considere la reacción de primer orden A $\longrightarrow$ productos, con $k = 2{,}95 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. ¿Qué porcentaje de A queda transcurridos 150 s?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una vez iniciada la reacción, ¿cuánto tiempo tardan en descomponerse las dos terceras partes de una muestra de $H_2O_2(aq)$?

Reacciones en que intervienen gases

Para reacciones gaseosas, las velocidades se miden frecuentemente en función de las presiones de los gases. Para una reacción hipotética, A(g) $\longrightarrow$ productos, la presión parcial inicial, $(P_A)_0$ y la presión parcial a tiempo t, $(P_A)_t$ están relacionadas por la expresión

$$\ln\frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -kt \qquad \textbf{(14.15)}$$

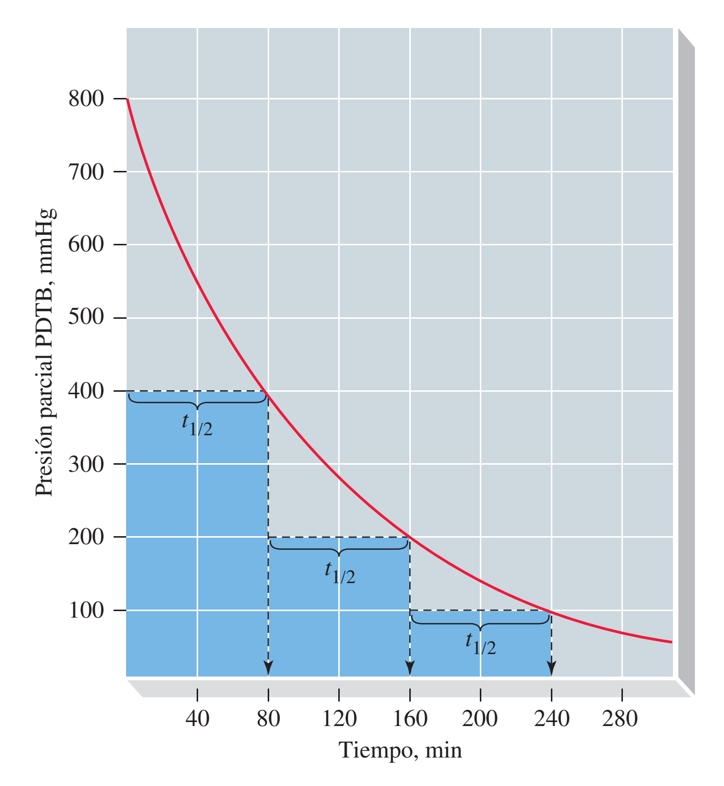
Para ver cómo se obtiene esta expresión, comience con la ecuación del gas ideal escrita para el reactivo A: $P_AV = n_ART$. Observe que la razón n_A/V es lo mismo que [A]. Así que $[A]_0 = (P_A)_0/RT$ y $[A]_t = (P_A)_t/RT$. Sustituya estos términos en la Ecuación (14.13) y observe que los términos RT del numerador y denominador se cancelan, quedando la razón $(P_A)_t/(P_A)_0$.

El peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) se utiliza como catalizador en la obtención de polímeros. En estado gaseoso, el PDTB se descompone en acetona y etano según una reacción de primer orden.

$$\underset{\text{PDTB}}{C_8H_{18}O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{\text{acetona}}{CH_3COCH_3(g)} + \underset{\text{etano}}{CH_3CH_3(g)} \qquad \textbf{(14.16)}$$

En la Figura 14.5, se representan las presiones parciales del PDTB en función del tiempo y se indica la vida media de la reacción.

Como se indica en el apartado ¿Está preguntándose…? 14.5, se puede obtener la presión parcial de PDTB a partir de dos presiones medibles experimentalmente, la presión inicial, P_0, y la presión total, P_{total}.



▲ FIGURA 14.5
Descomposición del peróxido de di-t-butilo (PDTB) a 147 °C
La reacción de descomposición se describe mediante la Ecuación (14.16). En este gráfico de la presión parcial del PDTB en función del tiempo, se indican tres períodos sucesivos de vida media de 80 min cada uno. La constancia de la vida media prueba que la reacción es de primer orden.

14.5 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo pueden determinarse experimentalmente las presiones parciales en una reacción en fase gaseosa?

Al estudiar una reacción como la descomposición de PDTB, se suele medir la presión *total* a lo largo del tiempo. Para un tiempo t, la presión total es

$$(P_{\text{total}})_t = (P_{\text{PDTB}})_t + (P_{\text{acetona}})_t + (P_{\text{etano}})_t$$

Si la presión inicial del PDTB es P_0, utilizando la estequiometría de la ecuación química ajustada se deduce que la presión parcial de PDTB es: $P_{\text{PDTB}} = (P_0 - P_{\text{etano}})$; puesto que se produce un mol de etano por cada mol de PDTB que se descompone. Utilizando otra vez la estequiometría de la reacción se deduce que la presión parcial de la acetona es: $P_{\text{acetona}} = 2\,P_{\text{etano}}$. La presión total viene dada por

$$P_{\text{total}} = (P_0 - P_{\text{etano}}) + 2\,P_{\text{etano}} + P_{\text{etano}} = P_0 + 2\,P_{\text{etano}}$$

y

$$P_{\text{etano}} = \frac{P_{\text{total}} - P_0}{2}$$

de forma que:

$$P_{\text{PDTB}} = (P_0 - P_{\text{etano}}) = \frac{2\,P_0 - (P_{\text{total}} - P_0)}{2} = \frac{3\,P_0 - P_{\text{total}}}{2}$$

◀ Observe que en la reacción (14.16) la presión total aumenta desde su valor inicial P_0, al empezar la reacción, hasta el valor $3\,P_0$ cuando P_{PDTB} se ha hecho cero.

EJEMPLO 14.7 Aplicación de la cinética de primer orden a una reacción entre gases

La reacción (14.16) se inició con PDTB puro a 147 °C y 800,0 mmHg de presión en un matraz de volumen constante. **(a)** ¿Qué valor tiene la constante de velocidad *k*? **(b)** ¿Cuándo alcanzará la presión parcial del PDTB el valor 50,0 mmHg?

Planteamiento

En la parte **(a)** se observa en la Figura 14.5 que $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ min. Para una reacción de primer orden, la relación entre $t_{1/2}$ y la constante de velocidad es $t_{1/2} = 0{,}693/k$. En la parte **(b)** la presión parcial final de PDTB, 50,0 mmHg, es $\frac{1}{16}$ de la presión inicial, 800,0 mmHg, por tanto: $P_{PDTB} = (\frac{1}{2})^4 \times 800{,}0 = 50{,}0$ mmHg. La reacción debe transcurrir durante *cuatro* vidas medias.

Resolución

(a) Sustituyendo los datos se obtiene:

$$k = 0{,}693/t_{1/2} = 0{,}693/8{,}0 \times 10^1 \text{ min} = 8{,}7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(b) Por consiguiente: $t = 4 \times t_{1/2} = 4 \times 8{,}0 \times 10^1 \text{ min} = 3{,}2 \times 10^2 \text{ min}$.

Conclusión

Este tipo de análisis es útil solamente si se conoce el dato de la vida media. En caso contrario es necesario recurrir a la Ecuación (14.13).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Comience con PDTB a una presión de 800,0 mmHg y 147 °C. ¿Cuál será la presión del PDTB a $t = 125$ min si $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ min? [*Sugerencia:* como 125 min no es un múltiplo exacto de la vida media, debe utilizar la Ecuación (14.15), pero, ¿se da cuenta que la respuesta es un valor intermedio entre 200 y 400 mmHg?]

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilizando datos de la Tabla 14.4 determine **(a)** la presión parcial del óxido de etileno y **(b)** la presión total del gas encerrado en un reactor a 415 °C transcurridas 30,0 h, si la presión parcial inicial del $(CH_2)_2O(g)$ es 782 mmHg.

TABLA 14.4 Procesos de primer orden

Procesos	Vida media, $t_{1/2}$	Constante de velocidad *k*, s^{-1}
Desintegración radiactiva del $^{238}_{92}U$	$4{,}51 \times 10^9$ años	$4{,}87 \times 10^{-18}$
Desintegración radiactiva del $^{14}_{6}C$	$5{,}73 \times 10^3$ años	$3{,}83 \times 10^{-12}$
Desintegración radiactiva del $^{32}_{15}P$	14,3 días	$5{,}61 \times 10^{-7}$
Desintegración radiactiva del $^{131}_{53}I$	8,04 días	$9{,}98 \times 10^{-7}$
$\underset{\text{sacarosa}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{15\,°C} \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$	8,4 h	$2{,}3 \times 10^{-5}$
$\underset{\text{óxido de etileno}}{(CH_2)_2O(g)} \xrightarrow{415\,°C} CH_4(g) + CO(g)$	56,3 min	$2{,}05 \times 10^{-4}$
$N_2O_5(g) \xrightarrow[45\,°C]{\text{In } CCl_4} N_2O_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	18,6 min	$6{,}21 \times 10^{-4}$
$CH_3COOH(aq) \longrightarrow H^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$	$8{,}9 \times 10^{-7}$s	$7{,}8 \times 10^5$

Ejemplos de reacciones de primer orden

► En el Capítulo 25 se estudia la desintegración radiactiva con más detalle.

Uno de los ejemplos más representativos de los procesos de primer orden es la desintegración radioactiva. Por ejemplo, el isótopo yodo-131, utilizado para tratar enfermedades de tiroides, tiene una vida media de 8,04 días. Cualquiera que sea el número de átomos de yodo-131 de una muestra en un instante dado, tendremos la mitad en 8,04 días, la cuarta parte en $8{,}04 + 8{,}04 = 16{,}08$ días, y así sucesivamente. La constante de velocidad de la desintegración es $k = 0{,}693/t_{1/2}$ y podemos utilizar el número de átomos en la Ecuación (14.13), es decir, N_t en vez de $[A]_t$ y N_0 en vez de $[A]_0$. La Tabla 14.4 muestra varios ejemplos de procesos de primer orden. Observe el amplio intervalo de valores de $t_{1/2}$ y *k*. Los procesos van desde los muy lentos hasta los ultrarrápidos.

14.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos, dibuje **(a)** un gráfico de concentración frente a tiempo para dos reacciones de primer orden, una con un valor grande de k y otra con valor pequeño de k, y **(b)** un gráfico de ln k frente a tiempo para las dos mismas reacciones. Describa las analogías y diferencias entre los dos gráficos, en cada caso.

14.6 Reacciones de segundo orden

Una reacción global de **segundo orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \cdots$ es igual a 2. Al igual que las reacciones de orden cero y primer orden, nos limitaremos a estudiar reacciones que implican la descomposición de un solo reactivo

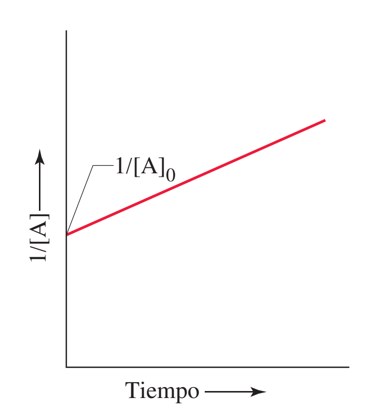
$$A \longrightarrow \text{productos}$$

que siguen la ecuación de velocidad

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^2 \qquad \textbf{(14.17)}$$

De nuevo, interesa especialmente la ecuación integrada de velocidad deducida a partir de la ecuación de velocidad. La ecuación obtenida es la de una línea recta.

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad \textbf{(14.18)}$$



▲ FIGURA 14.6
Gráfico lineal para una reacción de segundo orden A ⟶ productos
Se representa el inverso de la concentración, 1/[A], frente al tiempo. Al avanzar la reacción, [A] disminuye y 1/[A] aumenta de modo lineal. La pendiente de la recta es la constante de velocidad k.

La Figura 14.6 es una representación de $1/[A]_t$ frente al tiempo. La pendiente de la recta es k y la ordenada en el origen es $1/[A]_0$. A partir del gráfico puede verse que las unidades de k deben ser el *inverso* de la concentración dividida por el tiempo: M^{-1}/(tiempo) o M^{-1}(tiempo)$^{-1}$, por ejemplo, $M^{-1}\,s^{-1}$ o $M^{-1}\,min^{-1}$. Se puede llegar a esta misma conclusión si se determinan las unidades de k que conducen a las unidades deseadas para la velocidad de una reacción, es decir, moles por litro y por tiempo. De la Ecuación (14.17) se obtiene:

$$\textit{ecuación de velocidad}: \quad \text{velocidad de reacción} = k \times [A]^2$$
$$\textit{unidades}: \quad M\,(\text{tiempo})^{-1} \qquad M^{-1}\,(\text{tiempo})^{-1}\,M^2$$

Para obtener la vida media de una reacción de segundo orden A ⟶ productos, se sustituye $t = t_{1/2}$ y $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ en la Ecuación (14.18).

$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}; \qquad \frac{2}{[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \qquad \textbf{(14.19a)}$$

y

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad \textbf{(14.19b)}$$

En la Ecuación (14.19a y 14.19b) puede verse que la vida media depende de la constante de velocidad *y* de la concentración inicial $[A]_0$. *La vida media no es constante*. Su valor depende de la concentración del reactivo al empezar cada intervalo de vida media. Como la concentración inicial es siempre la mitad de la correspondiente a la vida media previa, cada vida media sucesiva es el doble de la precedente.

Reacciones de pseudo-primer orden

A veces es posible simplificar el estudio cinético de reacciones complejas haciendo que éstas se comporten como reacciones de orden inferior. Entonces es más fácil trabajar con sus ecuaciones de velocidad. Piense en la hidrólisis del acetato de etilo, que es de segundo orden total.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOCH_2CH_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH}$$

Suponga que se sigue la hidrólisis de 1 L de acetato de etilo en disolución acuosa 0,01 M hasta completarse. El valor de $[CH_3COOCH_2CH_3]$ disminuye desde 0,01 M hasta prácticamente cero. Esto significa que se consumen 0,01 mol de $CH_3COOCH_2CH_3$, junto con 0,01 mol de H_2O. Pero ahora piense qué sucede con la molaridad del agua. Inicialmente la disolución contiene aproximadamente 1000 g de H_2O, es decir, aproximadamente 55,5 mol de H_2O. Cuando la reacción se ha completado, hay todavía 55,5 mol de H_2O (es decir, $55{,}5 - 0{,}01 \approx 55{,}5$) La molaridad del agua permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción en 55,5 M. La velocidad de la reacción no parece depender de $[H_2O]$. La reacción aparenta ser de orden *cero* en H_2O, *primer* orden en $CH_3COOCH_2CH_3$ y *primer* orden total. Cuando se hace que una reacción de segundo orden se comporte como una reacción de primer orden manteniendo constante la concentración de uno de los reactivos, se dice que la reacción es de *pseudo*-primer orden. La reacción puede estudiarse con los métodos cinéticos de las reacciones de primer orden. Bajo ciertas condiciones, puede conseguirse que otras reacciones de orden superior se comporten como reacciones de orden inferior. Así, una reacción de tercer orden puede convertirse en una de pseudo-segundo orden o incluso de pseudo-primer orden.

► La constante de velocidad obtenida utilizando un exceso de uno de los reactivos es una pseudo-constante de velocidad que depende de la concentración. Este método se denomina a veces método del aislamiento de Ostwald, en honor al especialista en cinética que lo inventó.

14.6 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se obtiene la ecuación integrada de velocidad para una reacción de segundo orden A ⟶ productos?

En forma diferencial, la ecuación de velocidad de la reacción A ⟶ productos, es $d[A]/dt = -k[A]^2$.

Separando variables se obtiene la expresión $d[A]/[A]^2 = -kdt$.

La integración de esta expresión entre los límites $[A]_0$ a tiempo $t = 0$ y $[A]_t$ para el tiempo t, se expresa como

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t kdt$$

El resultado de la integración es la ecuación integrada de velocidad.

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad \text{o} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad \textbf{(14.18)}$$

14.7 Resumen de la cinética de reacción

Detengámonos brevemente para revisar qué hemos aprendido sobre velocidades de reacción, constantes de velocidad y órdenes de reacción. Aunque frecuentemente puede resolverse un problema de distintas maneras, los enfoques que se dan a continuación son generalmente los más directos

1. Para calcular la velocidad de una reacción cuando se conoce la ecuación de velocidad, utilice esta expresión: velocidad de reacción = $k[A]^m [B]^n \ldots$
2. Para determinar la velocidad de una reacción cuando no se conoce la ecuación de velocidad, utilice:
   - La pendiente de la tangente adecuada en el gráfico de [A] frente a t.
   - La expresión $-\Delta[A]/\Delta t$ con un intervalo de tiempo Δt pequeño.

TABLA 14.5 Cinética de reacciones. Resumen para la reacción hipotética A $\longrightarrow$ productos

Orden	Ec. de velocidad[a]	Ec. integrada	Línea recta	k =	Unidades de k	Vida media
0	velocidad = k	$[A]_t = -akt + [A]_0$	$[A]$ *vs.* tiempo	−pendiente	mol L^{-1} s^{-1}	$\frac{[A]_0}{2ak}$
1	velocidad = $k[A]$	$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0$	$\ln[A]$ *vs.* tiempo	−pendiente	s^{-1}	$\frac{0{,}693}{ak}$
2	velocidad = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ *vs.* tiempo	pendiente	L mol^{-1} s^{-1}	$\frac{1}{ak[A]_0}$

[a]Velocidad $= -\left(\frac{1}{a}\right)\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

3. Para determinar el orden de la reacción, utilice uno de los siguientes métodos:
- Si los datos experimentales están en la forma de velocidades de reacción para distintas concentraciones iniciales, utilice el método de las velocidades iniciales.
- Busque la representación de los datos que proporcione una línea recta (Tabla 14.5).
- Compruebe si la vida media es constante (método válido para primer orden solamente).
- Sustituya los datos en ecuaciones integradas de velocidad y encuentre la ecuación que da un valor constante de k.

4. Para encontrar el valor de k de una reacción utilice uno de los siguientes métodos:
- Obtenga k a partir de la pendiente de una línea recta.
- Sustituya los datos de concentraciones y tiempos en la ecuación integrada de velocidad adecuada.
- Obtenga k a partir del tiempo de vida media (buen método solo para primer orden).

5. Después de haber determinado k, utilice la ecuación integrada de velocidad adecuada para establecer la relación entre concentraciones y tiempos.

EJEMPLO 14.8 Obtención gráfica del orden de una reacción

Los datos de la Tabla 14.6 se obtuvieron para la reacción de descomposición A $\longrightarrow$ productos **(a)** Establezca el orden de la reacción. **(b)** ¿Cuál es la constante de velocidad, k? **(c)** ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, si $[A]_0 = 1{,}00$ M?

TABLA 14.6 Datos cinéticos del Ejemplo 14.8

Tiempo, min	[A], M	ln[A]	1/[A]
0	1,00	0,00	1,00
5	0,63	−0,46	1,6
10	0,46	−0,78	2,2
15	0,36	−1,02	2,8
25	0,25	−1,39	4,0

Planteamiento

Para determinar el orden de reacción, se representan los datos según la ecuación de velocidad integrada para los diferentes órdenes. El gráfico será una línea que confirma el orden de la reacción. Recuerde que la pendiente de esta recta está relacionada con la constante de velocidad. La vida media de la reacción también depende del orden de la reacción.

Resolución

(a) Represente los tres gráficos siguientes.

1. [A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de orden cero.)

(continúa)

2. ln [A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de primer orden.)
3. 1/[A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de segundo orden.)

Estos gráficos se muestran en la Figura 14.7. La reacción es de segundo orden.

(b) La pendiente del gráfico 3 de la Figura 14.7 es

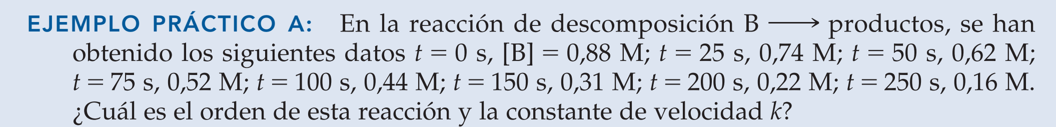
$$k = \frac{(4{,}00 - 1{,}00)\text{L/mol}}{25 \text{ min}} = 0{,}12 \text{ M}^{-1}\text{ min}^{-1}$$

(c) De acuerdo con la Ecuación (14.19),

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0} = \frac{1}{0{,}12 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1} \times 1{,}00 \text{ M}} = 8{,}3 \text{ min}$$

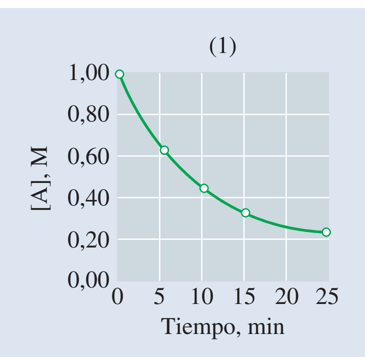
Conclusión

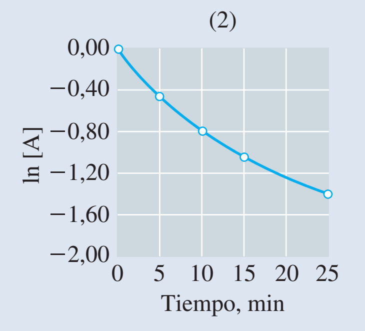
Podemos comprobar el resultado en este ejemplo examinando los resultados de vida media en los gráficos de [A] frente al tiempo. El gráfico muestra que [A] disminuye hasta 0,5 M entre $t = 5$ min. y $t = 10$ min. y por tanto, $t_{1/2} = 8{,}3$ min, es un resultado razonable.

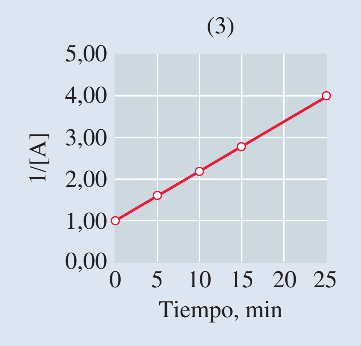


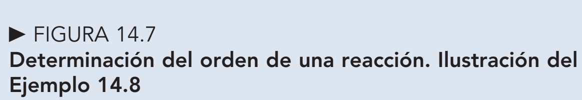
EJEMPLO PRÁCTICO A: En la reacción de descomposición B ⟶ productos, se han obtenido los siguientes datos $t = 0$ s, [B] = 0,88 M; $t = 25$ s, 0,74 M; $t = 50$ s, 0,62 M; $t = 75$ s, 0,52 M; $t = 100$ s, 0,44 M; $t = 150$ s, 0,31 M; $t = 200$ s, 0,22 M; $t = 250$ s, 0,16 M. ¿Cuál es el orden de esta reacción y la constante de velocidad k?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Los siguientes datos se han obtenido para la reacción B ⟶ productos: $t = 0$ min, [A] = 0,250 M; $t = 4{,}22$ min, [A] = 0,210 M; $t = 6{,}60$ min, [A] = 0,188 M; $t = 10{,}61$ min, [A] = 0,150 M; $t = 14{,}48$ min, [A] = 0,114 M; $t = 18{,}00$ min, [A] = 0,083 M. ¿Cuál es el orden de esta reacción y la constante de velocidad k?









▶ FIGURA 14.7
Determinación del orden de una reacción. Ilustración del Ejemplo 14.8
El gráfico lineal se obtiene para 1/[A] frente a t, gráfico (3). La reacción es de segundo orden.

14.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cómo puede identificar, examinando el gráfico de [A] frente al tiempo, si una reacción es **(a)** de orden cero, **(b)** de primer orden, **(c)** de segundo orden?

14.8 Modelos teóricos de la cinética química

Los aspectos prácticos de la cinética de reacción (ecuaciones de velocidad, constantes de velocidad) se pueden describir sin pensar nunca en el comportamiento de las moléculas individuales, pero para profundizar en el tema se debe pensar a nivel molecular. Por ejemplo, es fácil demostrar experimentalmente que la descomposición del H_2O_2 es una reacción de primer orden, pero podemos preguntarnos *por qué*. En lo que queda del capítulo examinaremos principalmente aspectos teóricos de la cinética química que ayudan a contestar preguntas como ésta.

Teoría de colisiones

El estudio de la teoría cinético-molecular en el Capítulo 6, se centró en las velocidades moleculares. Otro aspecto de esta teoría, con relevancia en cinética química es el número de colisiones por unidad de volumen y unidad de tiempo, la frecuencia de colisión. En

▶ No todas las colisiones son efectivas para producir la reacción. El tiempo medio entre colisiones en un gas en condiciones estándar, es del orden de 10^{-10} s y el tiempo que tarda en producirse una colisión es del orden de 10^{-13} s.

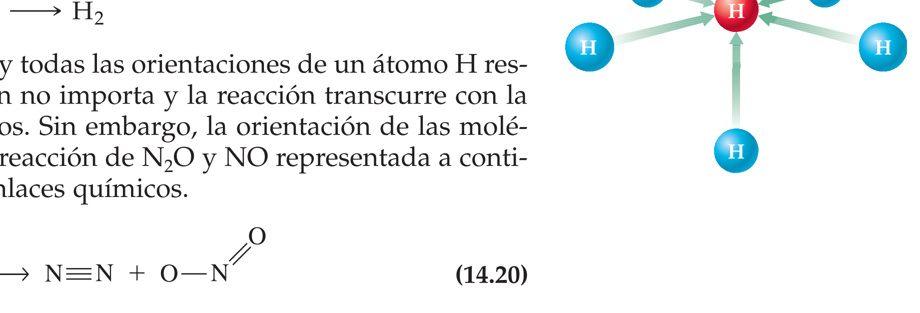
una reacción típica entre gases, la frecuencia de colisión es del orden de 10^{32} colisiones por litro y por segundo. Si en cada colisión se obtuviesen moléculas de producto, la velocidad de reacción sería aproximadamente 10^6 M s^{-1}, una velocidad demasiado grande. Las reacciones típicas en fase gaseosa transcurrirían prácticamente por completo en una fracción de segundo. Las reacciones en fase gaseosa tienen lugar con una velocidad más pequeña, quizás del orden de 10^{-4} M s^{-1}. Esto debe significar que, generalmente, *solamente una fracción de las colisiones entre las moléculas gaseosas dan lugar a la reacción química*. Esta es una conclusión razonable; no es de esperar que de cada colisión resulte una reacción.

Para que una colisión entre moléculas vaya seguida de una reacción, debe haber una redistribución de energía de manera que haya energía suficiente en ciertos enlaces clave que deben romperse. No es de esperar que dos moléculas que se mueven lentamente choquen con energía cinética suficiente para permitir la ruptura de enlaces. Sin embargo, sí es de esperar que esto suceda cuando dos moléculas que se mueven muy rápido chocan o quizás cuando una molécula que se mueve extremadamente rápido choca con otra que se mueve lentamente. La **energía de activación** de una reacción es la energía cinética mínima que deben tener las moléculas cuando chocan para que tenga lugar una reacción química.

La teoría cinético-molecular puede utilizarse para establecer la fracción de moléculas de una mezcla que poseen determinadas energías cinéticas. Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura 14.8. En este gráfico, se indica una energía hipotética y se identifica la fracción de moléculas que tienen energía superior a este valor. Supongamos que éstas son las moléculas cuyas colisiones moleculares tienen las mayores probabilidades de dar lugar a reacción química. Entonces, la velocidad de una reacción depende del producto de la frecuencia de colisión *y* la fracción de estas moléculas «activadas», en otras palabras, depende de la probabilidad de choques frecuentes entre moléculas con energía cinética suficiente para reaccionar. Como la fracción de moléculas con gran energía es pequeña generalmente, la velocidad de reacción suele ser mucho menor que la frecuencia de colisión. Más aún, cuánto *mayor* es la energía de activación de una reacción, *menor* es la fracción de colisiones energéticas y más lenta es la reacción.

Otro factor que influye mucho en la velocidad de una reacción es la *orientación* de las moléculas en el momento de la colisión. En la reacción de combinación entre dos átomos de hidrógeno para dar una molécula de hidrógeno (*véase* al margen) no se rompe ningún enlace y se forma un enlace H—H.

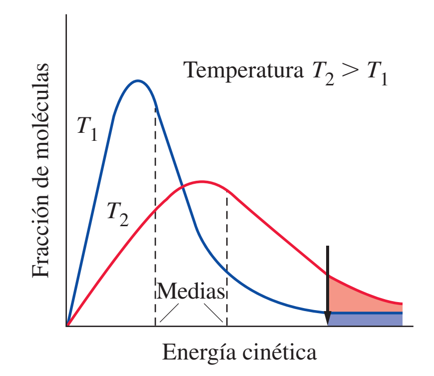
$$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{H}_2$$



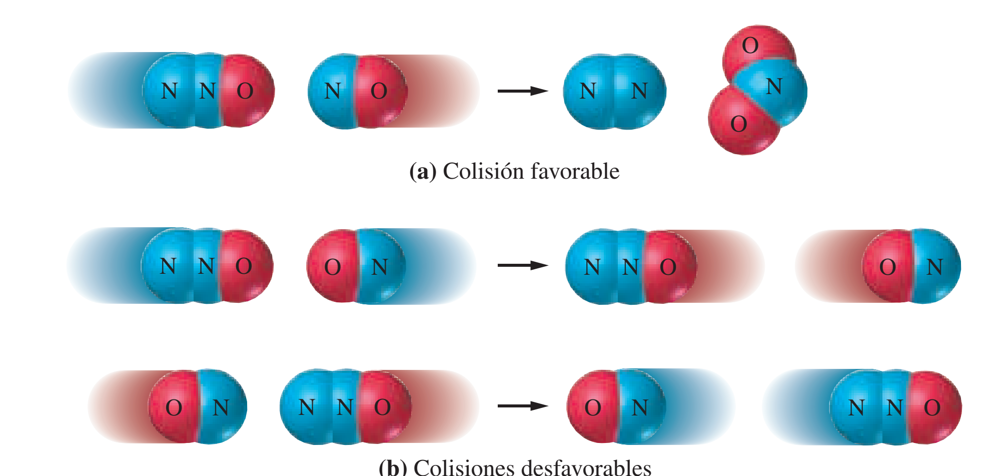
Los átomos de H tienen simetría esférica y todas las orientaciones de un átomo H respecto a otro son equivalentes. La orientación no importa y la reacción transcurre con la misma rapidez con que colisionan los átomos. Sin embargo, la orientación de las moléculas reaccionantes es un tema crucial en la reacción de N_2O y NO representada a continuación por una ecuación que destaca los enlaces químicos.

$$\text{N}\equiv\text{N}-\text{O} + \text{N}=\text{O} \longrightarrow \text{N}\equiv\text{N} + \text{O}-\text{N}=\text{O} \quad \textbf{(14.20)}$$

Los cambios fundamentales que ocurren en un choque reactivo son la ruptura del enlace N—O en N_2O y la formación de un enlace O—N en la molécula de NO. Como



◀ FIGURA 14.8
Distribución de energías cinéticas moleculares
A las dos temperaturas mostradas, hay una pequeña fracción de moléculas que tienen energías cinéticas superiores al valor señalado por la flecha negra gruesa. (Observe las áreas sombreadas de la derecha.) Sin embargo, esta fracción es considerablemente mayor a la temperatura superior T_2 (rojo) con respecto a la temperatura inferior T_1 (azul).



▶ FIGURA 14.9
Colisiones moleculares y reacciones químicas
(a) Una colisión favorable entre las moléculas de N_2O y NO que da como resultado los productos N_2 y NO_2. **(b)** Dos colisiones desfavorables entre las moléculas de N_2O y NO; no se produce reacción química como resultado de la colisión.

resultado de la colisión se forman las moléculas de N_2 y NO_2. Como se sugiere en la Figura 14.9, para que una colisión sea favorable es necesario que durante ella el átomo de N de la molécula de NO incida contra el átomo de O del N_2O. Otras orientaciones como la del choque del átomo N del NO incidiendo sobre el átomo N terminal del N_2O no producen reacción. En la mezcla de reacción, las colisiones desfavorables exceden en número a las favorables.

Teoría del estado de transición

En la teoría propuesta por Henry Eyring (1901-1981) y otros científicos, el énfasis se sitúa en una especie hipotética que se cree existe en un estado intermedio entre el estado de los reactivos y el de los productos. A este estado intermedio transitorio se le denomina **estado de transición**, y a la especie hipotética, **complejo activado**. El complejo activado formado en las colisiones, o bien se disocia de nuevo en los reactivos iniciales o forma móleculas de producto. Un complejo activado para la reacción (14.20) se puede representar de la siguiente manera.

▶ Los modernos métodos de espectroscopia láser Raman se utilizan para estudiar las reacciones que ocurren en la escala de tiempo del femtosegundo (10^{-15}). Esto permite congelar todos los movimientos, excepto las transiciones electrónicas. Con estas técnicas se estudian los complejos activados.

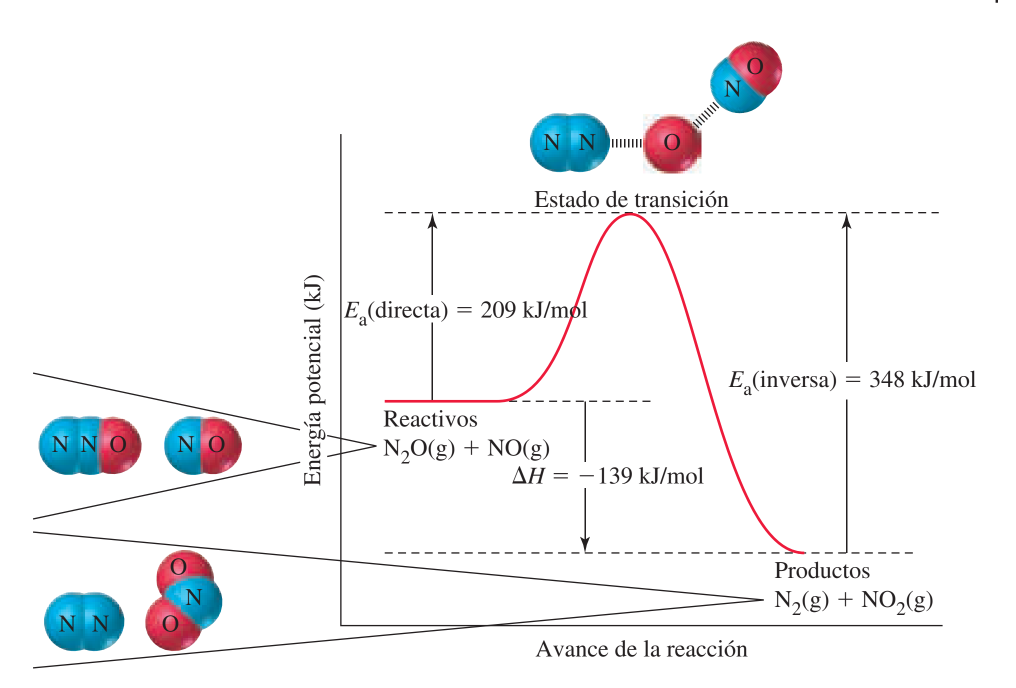
$$\underset{\text{Reactivos}}{N{\equiv}N{-}O + N{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{Complejo activado}}{N{\equiv}N\cdots O\cdots N{=}O} \longrightarrow \underset{\text{Productos}}{N{\equiv}N + O{-}N{=}O}$$

En los reactivos no hay enlace entre el átomo O del N_2O y el átomo N del NO. Como indican los *enlaces parciales* (···), en el complejo activado el átomo de O se separa parcialmente de la molécula de N_2O y se une parcialmente a la molécula de NO. La formación del complejo activado es un proceso reversible. Una vez formadas, algunas moléculas del complejo activado pueden disociarse otra vez en moléculas de reactivo, pero otras pueden disociarse en moléculas de producto, en las que ha desaparecido del todo el enlace parcial del átomo O en el N_2O mientras que el enlace parcial entre el átomo O y el NO se ha transformado en un enlace completo.

La Figura 14.10 sugiere una manera gráfica de contemplar la energía de activación, el perfil de una reacción. En el **perfil de una reacción**, se representan las energías en el eje de ordenadas frente a una magnitud en el eje de abcisas denominada «camino de la reacción». Piense en el camino de la reacción como la extensión con que ha trancurrido la reacción, es decir, la reacción comienza con los reactivos a la izquierda, va transcurriendo a través del estado de transición y termina con los productos a la derecha.

La diferencia de energías entre los reactivos y los productos es ΔH de la reacción. La reacción (14.20) es una reacción exotérmica con $\Delta H = -139$ kJ/mol. La diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos, 209 kJ/mol, es la *energía de activación* de la reacción. Así que una gran barrera de energía separa a los reactivos de los productos, y solamente las moléculas muy energéticas pueden superar esta barrera. La Figura 14.11 sugiere una analogía para la energía de activación y el perfil de la reacción.

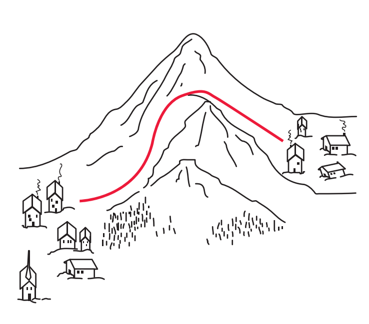
RECUERDE
que la diferencia de energía potencial entre los reactivos y productos es ΔU de la reacción. Para esta reacción $\Delta U = \Delta H$ porque coinciden el número de moléculas de gas de los reactivos y productos. En el Capítulo 7 se vio que, incluso cuando esto no sucede, las diferencias entre ΔU y ΔH suelen ser muy pequeñas.



▲ FIGURA 14.10
Perfil de reacción para

$$N_2O(g) + NO(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$$

Este perfil de reacción simplificado muestra las variaciones de energía en el transcurso de la reacción (14.20). Las moléculas de reactivos y productos, así como el complejo activado, se muestran mediante modelos moleculares.



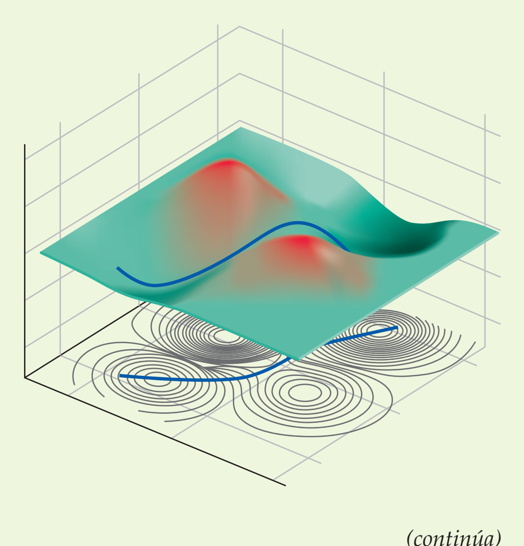
▲ FIGURA 14.11
Analogía del perfil de reacción y la energía de activación
Se sigue un sendero (señalado en rojo) desde el valle de la izquierda (reactivos) al valle de la derecha (productos), a través de la cordillera. El punto más alto del camino corresponde al estado de transición. Probablemente la altura en este punto (energía de activación) influye más que ninguna otra cosa en el número de personas que deciden seguir el sendero, independientemente de que el sendero sea todo «cuesta abajo» a partir de ese punto.

La Figura 14.10 describe las reacciones en sentido directo e inverso en la reacción del N_2 y NO_2 para dar N_2O y NO. La energía de activación para la reacción inversa es 348 kJ/mol; esta reacción inversa es muy endotérmica. La Figura 14.10 también ilustra dos ideas útiles: (1) La variación de entalpía de una reacción es igual a la diferencia de las energías de activación de las reacciones directa e inversa y (2) para una reacción

14.7 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

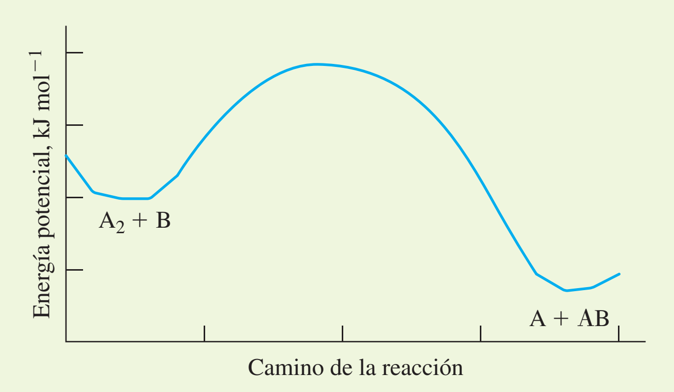
¿Hay una interpretación molecular para el camino de la reacción?

En palabras simples, el camino de la reacción es el camino de mínima energía que conduce de los reactivos a productos. Para entenderlo, hay que conocer cómo depende la energía potencial del sistema según la posición relativa de todas las partículas de la reacción. Considérese la reacción exotérmica en fase gaseosa: $A_2(g) + B(g) \longrightarrow AB(g) + A(g)$. En la figura de la derecha se muestra la energía potencial en función de dos grados de libertad para esta reacción, que se suele denominar, superficie de energía potencial. En este caso el camino de la reacción se resalta con una curva azul sobre la superficie de energía potencial, que representa el camino de mínima energía.



(continúa)

La línea azul sobre la superficie de energía potencial es el camino de la reacción y representa la energía potencial de los reactivos a medida que se acercan al estado de transición y terminan en productos. A continuación se muestra gráficamente el perfil de la reacción.



El perfil de la reacción representa una simplificación en una dimensión del camino de energía mínima sobre la superficie de energía potencial tridimensional. Observe que el punto más alto del perfil de la reacción (es decir, a lo largo del camino de reacción) simboliza el estado de transición y no tiene por qué ser el punto más alto de la superficie de energía potencial para la reacción.

endotérmica la energía de activación debe ser igual o mayor que la entalpía de la reacción (y suele ser mayor).

Los intentos puramente teóricos de predecir constantes de velocidad no han tenido mucho éxito. El interés principal de las teorías de velocidades de reacción es que ayudan a interpretar los datos de velocidades de reacción obtenidos experimentalmente. Por ejemplo, en la siguiente sección veremos cómo interviene el concepto de energía de activación en la discusión de la dependencia con la temperatura de las velocidades de reacción.

14.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Indique cuál de las siguientes condiciones pueden cumplirse en una reacción química: **(a)** $\Delta H < 0 < E_a$; **(b)** $0 < \Delta H < E_a$; **(c)** $0 < E_a < \Delta H$; **(d)** $0 = \Delta H < E_a$; **(e)** $E_a < \Delta H < 0$. Describa el perfil de reacción para las condiciones que puedan cumplirse.

14.9 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Por la experiencia práctica se espera que las reacciones químicas sean más rápidas a temperaturas altas. Para acelerar las reacciones bioquímicas implicadas en la coción de alimentos, elevamos la temperatura y la disminuimos para retrasar otras reacciones, como al refrigerar la leche para evitar que se agríe.

En 1889, Svante Arrhenius demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{14.21}$$

Tomando los logaritmos naturales de ambos miembros de esta ecuación se obtiene la siguiente expresión

► Esta ecuación indica que una constante de velocidad *aumenta* al *aumentar* la temperatura y al *disminuir* la energía de activación.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

La representación de $\ln k$ frente a $1/T$ es una línea recta y podemos utilizar la Ecuación (14.21) para determinar gráficamente la energía de activación de una reacción, como se hace en la Figura 14.12. También se puede obtener una forma alternativa de esta ecuación muy útil si se escribe para dos conjuntos de valores de k y temperatura y se elimina la constante $\ln A$. La ecuación resultante, también denominada ecuación de Arrhenius, es

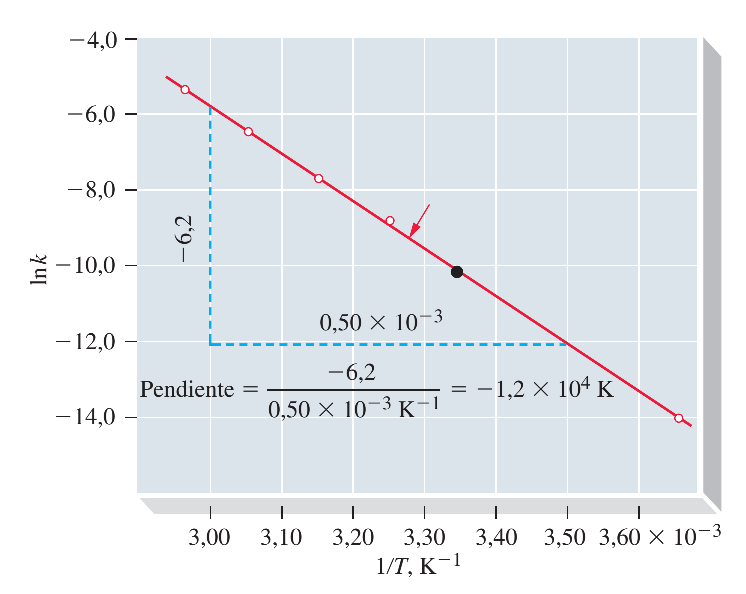
◀ Esta es la misma técnica utilizada en la ecuación de Clausius-Clapeyron en la página 516 e ilustrada en el Apéndice A.4.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \textbf{(14.22)}$$

En la Ecuación (14.22)*, T_2 y T_1 son dos temperaturas Kelvin; k_2 y k_1 son las constantes de velocidad a estas dos temperaturas; E_a es la energía de activación, expresada en julios por mol, y R es la constante de los gases, expresada como 8,3145 J mol^{-1} K^{-1}.

La Ecuación (14.22) puede escribirse de varias formas

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right)$$



▲ FIGURA 14.12
Dependencia con la temperatura de la constante de velocidad k de la reacción

$$N_2O_5\text{ (en } CCl_4) \longrightarrow N_2O_4\text{ (en } CCl_4) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Los datos se representan como se describe a continuación para un punto representativo, que se muestra en negro.

$$t = 25\,°C = 298\,K$$
$$1/T = 1/298 = 0{,}00336 = 3{,}36 \times 10^{-3}\,K^{-1}$$
$$k = 3{,}46 \times 10^{-5}\,s^{-1};\ \ln k = \ln 3{,}46 \times 10^{-5} = -10{,}272$$

Para evaluar E_a,

$$\text{pendiente de la línea} = -E_a/R = -1{,}2 \times 10^4\,K$$
$$E_a = 8{,}3145\,J\,mol^{-1}\,K^{-1} \times 1{,}2 \times 10^4\,K$$
$$= 1{,}0 \times 10^5\,J/mol = 1{,}0 \times 10^2\,kJ/mol$$

(Una representación más precisa proporciona un valor de E_a = 106 kJ/mol. La flecha señala los datos utilizados en el Ejemplo 14.9.)

* Para comprobar que las dimensiones de esta ecuación son correctas observe que el numerador del lado derecho tiene unidades de J mol^{-1} (para E_a) y K^{-1} (para la magnitud del paréntesis) y que el denominador tiene unidades de J mol^{-1} K^{-1} (para R). El resultado es una magnitud adimensional en el lado derecho, como corresponde al término logarítmico adimensional del lado izquierdo.

En la primera forma aparece un signo menos y se invierte el orden de T_1 y T_2 y en las dos siguientes formas se combinan las fracciones del paréntesis. Además la ecuación puede escribirse en forma exponencial.

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

La ecuación a utilizar es la que facilite más el cálculo.

Aunque Arrhenius estableció la Ecuación (14.22) ajustando datos experimentales antes de que se hubiese desarrollado la teoría de colisiones de las reacciones químicas, su ecuación es consistente con la teoría de colisiones presentada en la sección precedente. En esta sección se examinó la importancia de (1) la frecuencia de las colisiones molecula-

EJEMPLO 14.9 Aplicación de la ecuación de Arrhenius

Utilice los datos de la Figura 14.12 para determinar la temperatura a la que $t_{1/2}$ es 2,00 h para la reacción de descomposición del N_2O_5 en CCl_4, que es de primer orden.

Planteamiento

Primero se necesita encontrar la constante de velocidad k correspondiente a una vida media de 2,00 h. Para una *reacción de primer orden*,

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{2{,}00\ \text{h}} = \frac{0{,}693}{7200\ \text{s}} = 9{,}63 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

Ahora, la temperatura a la cual $k = 9{,}63 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$, se puede determinar de dos maneras, gráfica y analíticamente.

Resolución

Método gráfico. La temperatura a la que $\ln k = \ln 9{,}63 \times 10^{-5} = -9{,}248$ está marcada con una flecha roja en la Figura 14.12. El valor de $1/T$ correspondiente a $\ln k = -9{,}248$ es $1/T = 3{,}28 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$, lo que significa que

$$T = \left(\frac{1}{3{,}28 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}}\right) = 305\ \text{K} = 32\ °\text{C}$$

Método analítico. Sea T_2 la temperatura a la que $k = k_2 = 9{,}63 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$. T_1 es otra temperatura para la que se conoce el valor de k. Suponga que se toma $T_1 = 298$ K y $k_1 = 3{,}46 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$, punto al que se hace referencia en el pie de la Figura 14.12. La energía de activación es 106 kJ/mol $= 1{,}06 \times 10^5$ J/mol (un valor más preciso se da en la Figura 14.12) Ahora se despeja T_2 en la Ecuación (14.22). (Por simplicidad se han omitido las unidades en lo que sigue, pero la temperatura obtenida está en grados Kelvin.)

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{9{,}63 \times 10^{-5}}{3{,}46 \times 10^{-5}} = \frac{1{,}06 \times 10^5}{8{,}3145}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$1{,}024 = 1{,}27 \times 10^4\left(0{,}00336 - \frac{1}{T_2}\right) = 42{,}7 - \frac{1{,}27 \times 10^4}{T_2}$$

$$\frac{1{,}27 \times 10^4}{T_2} = 42{,}7 - 1{,}024 = 41{,}7$$

$$T_2 = \frac{(1{,}27 \times 10^4)}{41{,}7} = 305\ \text{K}$$

Conclusión

Ambos métodos coinciden muy bien en este caso. Según las circunstancias, un método puede ser mejor que el otro.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la vida media de la descomposición del N_2O_5 a 750 °C, que es de primer orden? Utilice los datos del Ejemplo 14.9.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿A qué temperatura se necesitarán 1,50 h para que se descompongan dos tercios de la muestra de N_2O_5 en CCl_4 del Ejemplo 14.9?

res, (2) la fracción de colisiones suficientemente energéticas para que la reacción se produzca y (3) la necesidad de orientaciones favorables durante las colisiones. Representemos la frecuencia de colisión por el símbolo Z_0. A partir de la teoría cinético-molecular se encuentra que la fracción de colisiones suficientemente energéticas es $e^{-E_a/RT}$. La probabilidad de orientaciones favorables para la moléculas que chocan es p, y se denomina factor estérico. La tabla a continuación, muestra los valores del factor estérico para algunas reacciones. Observe que el factor estérico disminuye a medida que la complejidad de las moléculas de reactivo aumenta. Esto refleja que se producirán menos colisiones con la orientación adecuada para producir reacciones químicas.

En la teoría de colisiones la constante de velocidad de una reacción puede expresarse como el producto de los términos Z_0, $e^{-E_a/RT}$ y p. Si sustituimos el producto $Z_0 \times p$ por el término A, la teoría de colisiones proporciona un resultado idéntico a la ecuación determinada empíricamente por Arrhenius.

$$k = Z_0 \cdot p \cdot e^{-E_a/RT} = Ae^{-E_a/RT}$$

Factor estérico (p) para algunas reacciones

Reacción	Factor estérico, p
$H + H \longrightarrow H_2(g)$	1
$O(g) + N_2(g) \longrightarrow N_2O(g)$	0,8
$2\,CH_3(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$	0,073
$SO(g) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + O(g)$	$2{,}4 \times 10^{-3}$
$CH_3(g) + C_2H_6(g) \longrightarrow CH_4(g) + C_2H_5(g)$	$7{,}3 \times 10^{-4}$
$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$	$2{,}5 \times 10^{-6}$

▲ La velocidad con la que las cigarras emiten su ruido y las luciérnagas encienden su luz intermitente se duplica aproximadamente cuando la temperatura se eleva 10 °C. Esto corresponde a una energía de activación de aproximadamente 50 kJ/mol y sugiere que los procesos fisiológicos que gobiernan estos fenómenos implican reacciones químicas.

14.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos, razone utilizando un gráfico de ln k frente a $1/T$ si la variación de la constante de velocidad con la temperatura se verá más afectada por una energía de activación grande o pequeña.

14.10 Mecanismos de reacción

Al estudiar la formación de la nube de contaminación fotoquímica en la página 635, se indicó el papel crucial desempeñado por el $NO_2(g)$, pero no es probable que este gas se forme en gan cantidad en la atmósfera por reacción directa

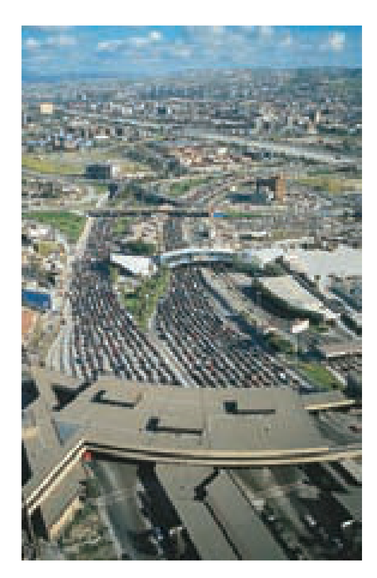
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad \textbf{(14.23)}$$

◄ Aunque se ha avanzado mucho en el conocimiento teórico de los mecanismos de reacción, la mayor parte de los datos y las constantes de velocidad se obtienen experimentalmente.

Para que esta reacción tenga lugar en una sola etapa como indica la Ecuación (14.23), tendrían que chocar (o casi chocar) simultáneamente *tres* moléculas. Una colisión entre tres moléculas es un suceso poco probable. Parece que la reacción sigue un mecanismo o secuencia distinto. Uno de los objetivos primordiales de la determinación de ecuaciones de velocidad de las reacciones químicas es establecer su relación con los probables mecanismos de la reacción.

Un **mecanismo de reacción** es una descripción detallada, paso a paso, de una reacción química, cada paso o etapa del mecanismo es un proceso elemental. Un **proceso elemental** es una transformación molecular que modifica de forma importante la energía o geometría de una molécula o produce una o más nuevas moléculas. Para que un mecanismo de reacción sea aceptable deben cumplirse dos requisitos:

- ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta y
- reproducir la ecuación de velocidad *determinada experimentalmente*.



▲ FIGURA 14.13
Analogía de una etapa determinante de la velocidad. Paso fronterizo San Ysidro/ Tijuana
Observe el tráfico intenso en el lado mejicano de la frontera (parte superior) y el menor número de coches en el lado de los Estados Unidos (parte inferior). Este paso es un cuello de botella que determina la velocidad del viaje en coche desde Tijuana (Méjico) a San Diego (California), dos ciudades situadas a una distancia de aproximadamente veinte kilómetros.

En esta sección examinaremos en primer lugar la naturaleza de los procesos elementales y después aplicaremos estos procesos en dos tipos sencillos de mecanismos de reacción.

Procesos elementales

Los procesos elementales tienen las siguientes características.

1. Los procesos elementales son **unimoleculares**, un proceso en el que una sola molécula se disocia, o **bimoleculares**, un proceso que implica la colisión de dos moléculas. Un proceso *trimolecular*, que implicaría la colisión simultánea de tres moléculas, es un proceso elemental poco probable.
2. Los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad de un proceso elemental son los *mismos* que los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada del proceso. (Observe que esto no es lo que sucede para la ecuación de velocidad global, cuyos exponentes *no* están necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos de la ecuación neta.)
3. Los procesos elementales son reversibles y algunos pueden alcanzar una condición de equilibrio en la que las velocidades de los procesos directo e inverso se igualan.
4. Ciertas especies se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Estos intermedios no deben aparecer en la ecuación química neta o la ecuación de velocidad global del mecanismo de reacción propuesto.
5. Un proceso elemental puede transcurrir mucho más lentamente que todos los demás, determinando en algunos casos la velocidad de la reacción global. Un proceso de este tipo se llama **etapa determinante de la velocidad** (*véase* la Figura 14.13).

Recuerde estas características al ir aplicándolas a continuación para examinar varios mecanismos.

Mecanismo con una etapa lenta seguida de una etapa rápida

La reacción entre el monocloruro de yodo gaseoso y el hidrógeno gaseoso da yodo y cloruro de hidrógeno como productos gaseosos.

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g)$$

La ecuación de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es

$$\text{velocidad de reacción} = k[H_2][ICl]$$

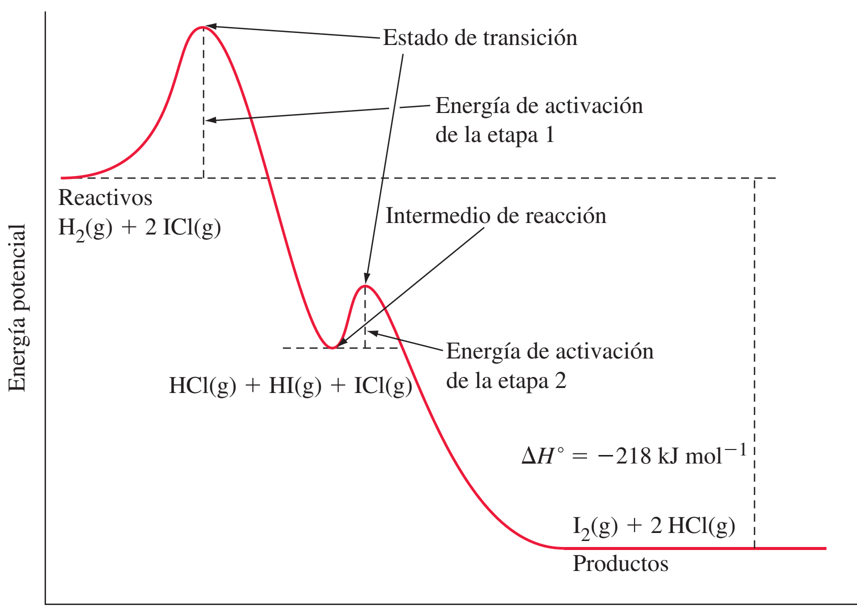
Comencemos con el siguiente mecanismo en dos etapas, que parece aceptable:

$$\begin{array}{ll} (1)\ \textit{Lenta}: & H_2 + ICl \longrightarrow HI + HCl \\ (2)\ \textit{Rápida}: & HI + ICl \longrightarrow I_2 + HCl \\ \hline \textit{Global}: & H_2 + 2\,ICl \longrightarrow I_2 + 2\,HCl \end{array}$$

El esquema parece posible por dos razones: (1) la suma de las dos etapas conduce a la reacción *global* observada experimentalemente. (2) como hemos observado, los procesos elementales unimoleculares y bimoleculares son más probables y cada etapa de este mecanismo es bimolecular. Como cada etapa es un proceso elemental, se puede escribir,

$$\text{velocidad (1)} = k_1[H_2][ICl] \qquad \text{y} \qquad \text{velocidad (2)} = k_2[HI][ICl]$$

Ahora observemos que en el mecanismo propuesto la etapa (1) transcurre *lentamente* pero la etapa (2) transcurre rápidamente. Esto indica que el IH se consume en la segunda etapa tan rápidamente como se forma en la primera. La primera etapa es la etapa determinante de la velocidad y la velocidad de la reacción global está gobernada por la velo-



◀ FIGURA 14.14
Perfil de reacción para un mecanismo de dos etapas

cidad a la que se forma IH en esta primera etapa, es decir, por la velocidad (1). Esto explica por qué la ecuación de velocidad observada para la reacción neta es: velocidad de reacción $= k[H_2][ICl]$. El mecanismo propuesto conduce a una ecuación de velocidad que concuerda con los datos experimentales, como debe suceder si el mecanismo propuesto es razonable.

La especie HI no aparece en la ecuación de velocidad experimental y se denomina **intermedio de reacción**. En este caso, la especie intermedia es una molécula estable y bien conocida. Frecuentemente, al proponer mecanismos, hay que recurrir a especies menos conocidas e inestables y, en estos casos, debemos apoyarnos en la sensatez desde el punto de vista químico de nuestras hipótesis de partida. La presencia de un intermedio de reacción conduce a un perfil de reacción un poco más complicado. En la Figura 14.14 se muestra el perfil de reacción correspondiente a las dos etapas del mecanismo propuesto. Podemos ver que hay dos estados de transición y un intermedio de reacción. La energía de activación de la primera etapa es mayor que la de la segunda, como corresponde a un mecanismo de reacción con una primera etapa más lenta. Es importante comprender las diferencias entre un estado de transición (complejo activado) y un intermedio de reacción. El estado de transición representa la estructura de energía más alta implicada en la reacción (o en una etapa de un mecanismo). Los estados de transición solo exiten momentáneamente y nunca pueden aislarse mientras que los intermedios de reacción a veces pueden aislarse. Los estados de transición tienen *enlaces parcialmente formados* mientras que los intermedios de reacción tienen *enlaces totalmente formados*.

◀ Un estado de transición no es una especie «real», sino hipotética.

Mecanismo con una primera etapa rápida y reversible seguida de una etapa lenta

Para la reacción entre el NO(g) y el $O_2(g)$

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \textbf{(14.23)}$$

se ha encontrado la ecuación de velocidad

$$\text{velocidad de reacción} = k[NO]^2[O_2] \qquad \textbf{(14.24)}$$

Ya se ha señalado que el mecanismo *trimolecular* de una sola etapa indicado por la Ecuación (14.23) es muy improbable, aunque sea consistente con la ecuación de velocidad. Examinemos en su lugar el siguiente mecanismo.

► Las recomendaciones de IUPAC para las constantes de velocidad son las siguientes: Las constantes de velocidad de las etapas de un mecanismo se numeran secuencialmente, k_1, k_2, k_3, etc. Si la etapa n es una etapa reversible, entonces las constante de velocidad de la reacción inversa se denomina k_{-n}. Esto es solo una recomendación de nomenclatura, sin implicar ninguna relación matemática.

$$\textit{Rápida:} \quad 2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \tag{14.25}$$

$$\textit{Lenta:} \quad N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \tag{14.26}$$

$$\textit{Global:} \quad 2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \tag{14.23}$$

En este mecanismo, la primera etapa es un equilibrio rápido, del que se extrae lentamente algo del N_2O_2 que se consume en la segunda etapa, que es lenta. La ecuación de velocidad para la etapa lenta, *determinante de la velocidad*, etapa (14.26) es

$$\text{velocidad de reacción} = k_2[N_2O_2][O_2] \tag{14.27}$$

Sin embargo, como el N_2O_2 es un *intermedio*, debemos eliminarlo de la ecuación de velocidad. Como se ha indicado que la primera etapa del mecanismo era una reacción reversible rápida, se puede suponer que esta etapa avanza rápidamnete hacia el equilibrio. Si esto sucede, se igualan las velocidades de reacción directa e inversa de la primera etapa y se puede escribir,

$$\text{velocidades de la reacción directa} = \text{velocidad de la reacción inversa}$$
$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

Esta ecuación se puede escribir con un cociente de constantes de velocidad en un miembro y un cociente de concentraciones en el otro. Además se puede sustituir el cociente de constantes de velocidad por una sola constante, que representaremos como K_1.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

► Las expresiones de la constante de un equilibrio tienen una gran importancia en química. En esta sección se ve su significado en cinética química. En el Capítulo 15 se describen las bases experimentales de las expresiones de la constante de equilibrio y su aplicación en la estequiometría de ecuaciones reversibles. En el Capítulo 19 se examina su fundamento termodinámico.

Esta expresión es la de una constante de equilibrio, la constante numérica K_1 es una constante de equilibrio. A continuación despejemos en esta expresión el término $[N_2O_2]$.

$$[N_2O_2] = K_1[NO]^2$$

Ahora si se sustituye esta expresión de $[N_2O_2]$ en la Ecuación (14.27) se obtiene la ecuación de velocidad observada experimentalmente.

$$\text{velocidad de reacción} = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2K_1[NO]^2[O_2]$$

Entre la constante de velocidad determinada experimentalmente, k, y las constantes que aparecen en el mecanismo propuesto existe la relación:

$$k = k_2K_1 = k_2 \times \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Este mecanismo que se acaba de describir con un *preequilibrio rápido* es un mecanismo muy frecuente, que puede esperarse cuando la estequiometría de la reacción global indique una poco probable colisión trimolecular.

Acabamos de demostrar que el mecanismo propuesto es consistente con (a) la estequiometría de la reacción y (b) la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. Sin embargo, no se puede afirmar que este mecanismo sea la secuencia verdadera de la reacción, todo lo que se puede decir es que el mecanismo es *posible*, que no es descartable según la cinética.

Aproximación del estado estacionario

Los mecanismos de reacción que se han examinado hasta ahora tienen una etapa determinante de la velocidad, a partir de la cual puede establecerse la ecuación de velocidad de la reacción si se deducen relaciones para las concentraciones de los intermedios. Sin embargo, en los mecanismos de reacciones complejas con varias etapas puede haber más de una etapa que limite la velocidad de la reacción.

EJEMPLO 14.10 Comprobación de un mecanismo de reacción

A continuación se da un mecanismo alternativo para la reacción $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$. Demuestre que este mecanismo es consistente con la ecuación de velocidad (14.24).

$$\begin{array}{lll} \textit{Rápida:} & NO(g) + O_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3(g) \\ \textit{Lenta:} & NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2\ NO_2(g) \\ \textit{Global:} & 2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \end{array}$$

Planteamiento

En este tipo de problemas hay que identificar primero la etapa más lenta (que se suele dar como dato) y utilizarla para escribir la ecuación de velocidad. Como la etapa rápida dada anteriormente es un equilibrio, podemos suponer que el equilibrio se alcanza rápidamente. La especie común a las dos reacciones, NO_3, (o intermedio), no aparece en la ecuación de velocidad por lo que puede eliminarse usando la expresión de la constante de equilibrio de la etapa rápida.

Resolución

La ecuación de velocidad para la etapa determinante de la velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = k_2[NO_3][NO]$$

Para eliminar $[NO_3]$ se supone que el preequilibrio se establece rápidamente y se escribe:

$$\text{velocidad de la reacción directa} = \text{velocidad de la reacción inversa} \qquad k_1[NO][O_2] = k_{-1}[NO_3]$$

A continuación se reordena esta ecuación de modo que se obtenga la expresión de una constante de equilibrio (K) en función de las constantes de velocidad k_1 y k_{-1}:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

Despejando $[NO_3]$ en esta expresión se obtiene:

$$[NO_3] = K[NO][O_2]$$

Finalmente sustituimos este valor de $[NO_3]$ en la ecuación de velocidad para obtener la ecuación de velocidad observada (Ecuación 14.24):

$$\text{velocidad} = k_2[NO_3][NO] \qquad \text{velocidad de reacción} = k_2K[NO]^2[O_2] = k_2\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2]$$

Conclusión

La ecuación de velocidad que finalmente se obtiene es: velocidad $= k[NO]^2[O_2]$, que es consistente con la ecuación de velocidad experimental. Según este análisis, este mecanismo también es posible. Pero esto no significa que este sea el mecanismo de la reacción.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para la reacción $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ se ha propuesto un mecanismo en dos etapas. La segunda etapa, que es rápida, es $NO_3(g) + CO(g) \longrightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$. ¿Cuál debe ser la etapa *lenta*? ¿Cuál espera que sea la ecuación de velocidad? Razone su respuesta.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Demuestre que el mecanismo propuesto para la reacción $2\ NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2F(g)$ es aceptable. La velocidad de la reacción es velocidad $= k[NO_2][F_2]$.

$$\begin{array}{lll} \textit{Rápida:} & NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons NO_2F_2(g) \\ \textit{Lenta:} & NO_2F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g) \\ \textit{Rápida:} & F(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) \end{array}$$

Como ejemplo, consideremos otra vez el primer mecanismo presentado para la reacción del óxido nítrico con el oxígeno, pero sin hacer suposiciones esta vez sobre las velocidades relativas de las etapas del mecanismo. El mecanismo propuesto es

$$\begin{array}{rl} NO + NO & \xrightarrow{k_1} N_2O_2 \\ N_2O_2 & \xrightarrow{k_{-1}} NO + NO \\ N_2O_2 + O_2 & \xrightarrow{k_2} 2\ NO_2 \end{array}$$

Para mayor claridad, la reacción reversible primera se ha escrito como suma de dos etapas directas.

Se elige una de las etapas del mecanismo que proporcione una relación adecuada para la velocidad de reacción. En este caso se elige la tercera etapa, puesto que implica la desaparición del O_2. Por tanto, la velocidad de reacción a partir de este mecanismo es

$$\text{velocidad de reacción} = k_2[N_2O_2][O_2] \tag{14.27}$$

RECUERDE

que la velocidad de variación de la concentración de una sustancia se anula cuando la concentración de esa sustancia permanece constante.

Como antes, debemos eliminar de esta ecuación de velocidad el intermedio N_2O_2. Podemos hacerlo suponiendo que $[N_2O_2]$ alcanza la *condición del estado estacionario*, en la que el N_2O_2 se produce y se consume a igual velocidad. Es decir, $[N_2O_2]$ permanece constante en la mayor parte del transcurso de la reacción. Podemos utilizar la hipótesis del estado estacionario para expresar $[N_2O_2]$ en función de [NO].

$$\Delta[N_2O_2]/\Delta t = \text{velocidad de formación del } N_2O_2 - \text{velocidad de desaparición del } N_2O_2 = 0$$
$$\text{velocidad de formación del } N_2O_2 = \text{velocidad de desaparición del } N_2O_2$$

La velocidad de desaparición del N_2O_2 tiene dos contribuciones, la etapa inversa de la Ecuación (14.25) y la etapa directa Ecuación (14.26), de modo que se puede escribir:

$$\text{velocidad de desaparición del } N_2O_2 = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][O_2]$$

donde se han sumado las velocidades de las etapas en que se consume el N_2O_2. Ahora, como indica la hipótesis del estado estacionario, se igualan la velocidad de desaparición del N_2O_2 cambiada de signo con la velocidad de aparición del N_2O_2 que es $k_1[NO]^2$.

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][O_2] = [N_2O_2](k_{-1} + k_2[O_2])$$

Despejando $[N_2O_2]$ en esta expresión se obtiene

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (14.27) se obtiene

$$\text{velocidad} = k_2[O_2][N_2O_2] = k_2[O_2]\left(\frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}\right)$$

o

$$\text{velocidad} = \frac{k_1 k_2[O_2][NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

► Observe que esta velocidad no tiene la forma habitual de la ecuación de velocidad de orden *n*, mostrada en la Tabla 14.5.

Por tanto, esta es la ecuación de velocidad para el mecanismo propuesto, basada en la hipótesis del estado estacionario. Esta ecuación de velocidad es más complicada que la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. ¿Qué ha sucedido? Al llevar a cabo el cálculo del estado estacionario, no se ha hecho ninguna suposición sobre las velocidades relativas de las tres etapas del mecanismo. Si se supone ahora que la velocidad de desaparición del N_2O_2 en la segunda etapa del mecanismo propuesto es mayor que la velocidad de desaparición del N_2O_2 en la tercera etapa de este mecanismo, se obtiene

$$k_{-1}[N_2O_2] > k_2[N_2O_2][O_2]$$

que significa

$$k_{-1} > k_2[O_2]$$

y

$$k_{-1} + k_2[O_2] \approx k_{-1}$$

de modo que

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}}$$

Si se sustituye esta expresión de $[N_2O_2]$ en la ecuación de velocidad (14.27) y se escribe k en vez de $k_1 k_2/k_{-1}$, se obtiene para la reacción global

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \qquad \textbf{(14.24)}$$

Cuando se aplica la hipótesis del estado estacionario sin especificar ninguna etapa determinante de la velocidad se suele obtener una ecuación de velocidad complicada. Más adelante en este capítulo, en la sección sobre catálisis enzimática, se verá la utilización de una ecuación de velocidad de este tipo.

Smog. Un problema medioambiental con raíces en la cinética química

Hace cien años se empezó a utilizar en inglés la palabra ***smog***, que se refiere a una condición de visibilidad reducida y efectos nocivos, frecuente en Londres, que es una combinación de *smoke* (humo) y *fog* (niebla). Cuando se asocia con la industria pesada, se le denomina *smog industrial*.

◀ La calidad del aire en Londres ha mejorado mucho a base de medidas de control, tales como la eliminación del consumo doméstico de carbón, introducida tras el episodio agudo de smog de 1952.

Como consecuencia de la acción de la luz solar sobre los productos de la combustión, se produce otra situación frecuente de contaminación atmosférica, también considerada smog. Las reacciones químicas en las que interviene la luz se denominan reacciones *fotoquímicas*, y el smog resultante se llama smog fotoquímico. Este tipo de smog se asocia con los procesos de combustión a alta temperatura, como los que tienen lugar en los motores de combustión interna. Como estos motores realizan la combustión con aire, en lugar de oxígeno puro, se forman óxidos de nitrógeno, principalmente NO(g), que son inevitables. Otros productos que acompañan a los gases de combustión son hidrocarburos (gasolina mal quemada) e hidrocarburos parcialmente oxidados. Por tanto, estos son los compuestos de partida, o precursores, del smog fotoquímico.

En el smog atmosférico se han identificado otras muchas sustancias, incluyendo NO, NO_2, O_3 (ozono, forma alotrópica del oxígeno introducida en la Sección 10.5 y estudiada en la Sección 22.4) y gran variedad de compuestos orgánicos derivados de los hidrocarburos de las gasolinas. El ozono es muy reactivo y es el principal responsable de las dificultades respiratorias causadas por el smog. Otra sustancia nociva es el compuesto orgánico conocido como nitrato de peroxiacetilo (PAN), que es un potente lacrimógeno (produce la formación de lágrimas en los ojos). Los componentes del smog fotoquímico causan serios daños en los cultivos (naranjas, por ejemplo) y deterioro de los objetos de goma. Por supuesto la imagen mejor conocida del smog fotoquímico es la nube obscura parduzca que reduce la visibilidad (Figura 14.15).

▲ FIGURA 14.15
***Smog* en Ciudad de Méjico**
A veces, se combinan la topografía, las condiciones climáticas, la congestión de tráfico y la contaminación industrial, para crear situaciones agudas de smog, como ha ocurrido en la Ciudad de Méjico.

Los químicos que han estudiado la formación de smog fotoquímico, en las décadas pasadas, han determinado que ciertos precursores se convierten en los componentes observables del smog a través de la luz solar. Debido a la complejidad de las reacciones químicas involucradas, todavía no completamente entendidas, daremos solo un mecanismo simplificado de la formación del smog fotoquímico.

El smog comienza con el NO(g) producido por la reacción (14.28):

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \qquad \textbf{(14.28)}$$

El NO(g) se convierte después en $NO_2(g)$, que es quien absorbe la radiación solar ultravioleta y se descompone.

$$NO_2 + \text{luz solar} \longrightarrow NO + O \qquad \textbf{(14.29)}$$

Esta reacción es seguida por la reacción de formación de ozono, O_3.

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \qquad \textbf{(14.30)}$$

Para que haya una cantidad importante de ozono en el smog fotoquímico, se requiere una fuente abundante de NO_2. En principio se creyó que esta fuente sería la reacción (14.31)

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad \textbf{(14.31)}$$

Ahora está bien establecido que la reacción (14.31) ocurre demasiado lentamente para producir los niveles adecuados de NO_2. En su lugar, el NO se convierte rápidamente en NO_2 cuando reacciona con O_3.

$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2 \qquad \textbf{(14.32)}$$

La reacción (14.32) contribuye a la formación de NO_2, pero también a la destrucción de ozono. Por tanto, la formación de smog fotoquímico no puede ocurrir solo a través de la secuencia de reacciones: (14.28), (14.29), (14.30) y (14.31) porque el ozono sería consumido tan rápidamente como se forma, y no habría acumulación de ozono.

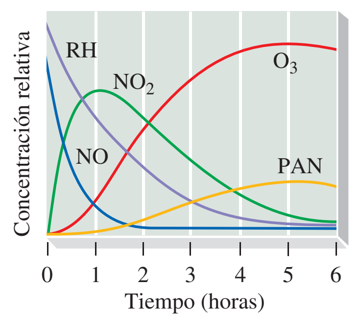
Ahora se sabe que los compuestos orgánicos, particularmente los hidrocarburos no quemados de los gases de combustión, proporcionan un camino para convertir NO en NO_2. La secuencia de reacción que se da a continuación incluye algunos fragmentos moleculares muy reactivos, llamados *radicales libres*, que se representan con fórmulas terminadas en un punto (*véase* la Sección 10.6). RH representa una molécula de hidrocarburo, y R· es un fragmento de esta molécula que actúa como radical libre. Los átomos de oxígeno, tambien son fragmentos de la molécula de O_2 y también se representan como radicales libres, lo mismo que los grupos hidroxilo, fragmentos de la molécula de H_2O.

$$RH + O\cdot \longrightarrow R\cdot + \cdot OH$$
$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$
$$RO_2\cdot + NO \longrightarrow RO\cdot + NO_2$$

La etapa final de este mecanismo de reacción es la responsable de la rápida conversión de NO en NO_2, que parece esencial para la formación del smog.

El papel del NO_2 en la formación del PAN (componente del smog) puede ser la ecuación

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O\cdot + NO_2 \longrightarrow \underset{\text{PAN}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}ONO_2}$$



▲ FIGURA 14.16
Perfil de los componentes del *smog*
Los datos de una cámara de smog, muestran cómo varían con el tiempo las concentraciones de los componentes del smog. Por ejemplo, las concentraciones de hidrocarburos (RH) y monóxido de nitrógeno (NO) disminuyen continuamente, mientras que la de dióxido de nitrógeno (NO_2) aumenta hasta un máximo y después, disminuye. Las concentraciones de ozono (O_3) y nitrato de peroxiacetilo (PAN) crecen más lentamente. Cualquier esquema de reacción propuesto para explicar la formación del smog debe ser consistente con estas observaciones. En condiciones reales, el smog presenta unos perfiles de concentración que se asemejan a este, día a día.

Los detalles de la formación del smog se han obtenido con cámaras de smog. Variando las condiciones experimentales de estas cámaras, los científicos han sido capaces de crear atmósferas contaminadas muy similares al smog. Por ejemplo, se ha encontrado que si se omiten los hidrocarburos de los componentes iniciales de la cámara, no se forma ozono. El esquema de reacción propuesto es consistente con esta observación. La Figura 14.16 muestra los resultados de una cámara de smog.

Para controlar el smog, los automóviles actuales van provistos de un *conversor catalítico* que oxida el CO y los hidrocarburos a CO_2 y H_2O en presencia de un catalizador para oxidación, como los metales platino o paladio. El NO debe ser reducido a N_2, pero esto requiere un catalizador para reducción. Un sistema catalítico doble utiliza ambos tipos de catalizadores. Alternativamente, la mezcla de aire-combustible que entra en el motor, se puede regular para que produzca CO e hidrocarburos mal quemados, que pueden actuar como agentes reductores del NO a N_2.

$$2\,CO(g) + 2\,NO(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + N_2(g)$$

A continuación, los gases de combustión se pasan por un catalizador para oxidación y los hidrocarburos remanentes y el CO se oxidan a CO_2 y H_2O. En el futuro, las medidas para controlar el smog pueden exigir el uso de combustibles alternativos, como metanol o hidrógeno, y el desarrollo de los automóviles eléctricos.

14.11 Catálisis

Generalmente se puede acelerar una reacción elevando la temperatura. Otra manera de acelerar una reacción es utilizando un catalizador. Un **catalizador** proporciona una secuencia alternativa de la reacción con una menor energía de activación. El catalizador participa en la reacción química sin experimentar un cambio permanente. Por ello su fórmula no aparece en la ecuación química global. (Su fórmula se sitúa generalmente sobre la flecha de la reacción.)

El éxito de un proceso químico frecuentemente radica en encontrar el catalizador adecuado, como en la fabricación del ácido nítrico. Llevando a cabo la oxidación del $NH_3(g)$ muy deprisa (en menos de 1 ms) en presencia del catalizador Pt-Rh, puede obtenerse como producto NO(g) en vez de $N_2(g)$. A continuación es fácil obtener $HNO_3(aq)$ a partir del NO(g).

En esta sección se describen en primer lugar los dos tipos básicos de catálisis, homogénea y heterogénea, y a continuación se describen la descomposición catalizada del $H_2O_2(aq)$ y los catalizadores biológicos denominados enzimas.

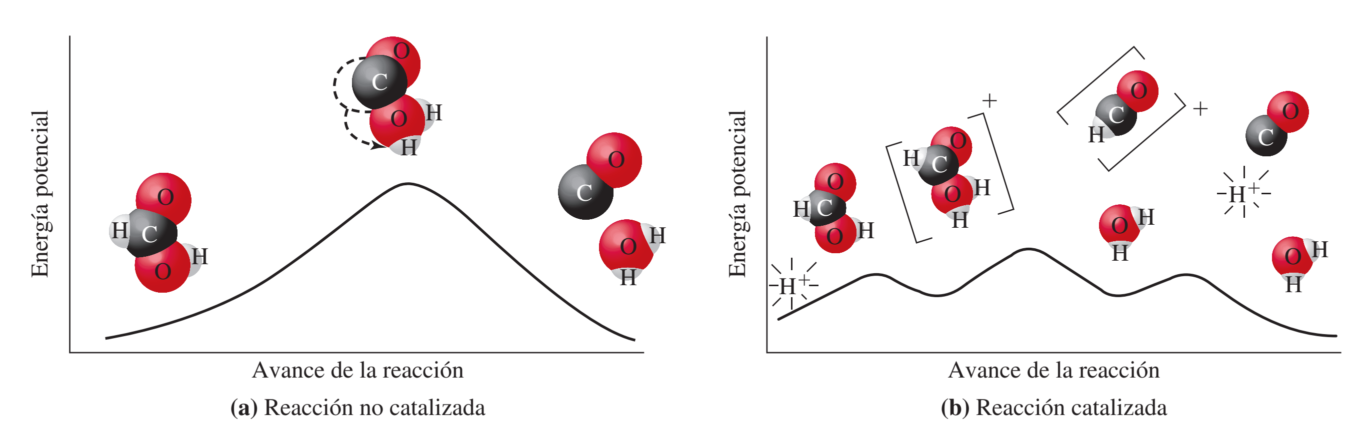
Catálisis homogénea

La Figura 14.17 muestra dos perfiles de la reacción de descomposición del ácido fórmico (HCOOH). En la reacción sin catalizar debe transferirse un átomo de H de una parte a otra de la molécula del ácido fórmico, como indica la flecha. Entonces se rompe un enlace C—O. Como hace falta mucha energía para la transferencia de este átomo, la energía de activación es alta y la reacción es lenta. En la reacción catalizada por un ácido, un ion hidrógeno procedente de la disolución se une al átomo de O que está unido por un enlace simple al átomo de C formándose $[HCOOH_2]^+$. El enlace C—O se rompe y un átomo de H, unido a un átomo de carbono en la especie intermedia $[HCO]^+$, se incorpora a la disolución como H^+.

$$\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}H} + H^+ \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O}{-}H}\right]^+ \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\right]^+ + H_2O$$

$$\left[\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\right]^+ \longrightarrow H^+ + \mathrm{C{\equiv}O}$$

La secuencia de la reacción catalizada no requiere que se transfiera un átomo de H dentro de la molécula del ácido fórmico, tiene una energía de activación menor que la reacción sin catalizar y transcurre a mayor velocidad. Como los reactivos y los productos de esta reacción están todos ellos presentes en la disolución o mezcla homogénea, este tipo de catálisis se denomina **catálisis homogénea**.



(a) Reacción no catalizada **(b)** Reacción catalizada

▲ FIGURA 14.17
Ejemplo de catálisis homogénea
La energía de activación se rebaja en presencia del H^+, que es un catalizador para la descomposición del HCOOH.

Catálisis heterogénea

Muchas reacciones pueden ser catalizadas haciendo que transcurran sobre una superficie sólida apropiada. Los intermedios de reacción que son claves de este proceso, se sitúan sobre la superficie. Este tipo de catálisis se denomina **catálisis heterogénea** porque el catalizador está en una fase de la materia distinta de la de los reactivos y productos. Muchos elementos de transición y sus compuestos presentan actividad catalítica. No se conocen todos los detalles del mecanismo de la catálisis heterogénea, pero la disponibilidad de electrones en orbitales *d* en los átomos de la superficie puede jugar un papel importante.

Una característica clave de la catálisis heterogénea es que los reactivos de una fase gaseosa o líquida se adsorban o unan a la superficie del catalizador. No todos los átomos superficiales son igualmente efectivos para la catálisis; los átomos efectivos se denominan **posiciones activas**. Básicamente la catálisis heterogénea implica (1) *adsorción* de reactivos; (2) *difusión* de los reactivos sobre la superficie; (3) *reacción* en una posición activa formándose un producto adsorbido; (4) *desorción* del producto.

Una reacción interesante es la oxidación de CO a CO_2 y la reducción de NO a N_2 en los gases resultantes de la combustión en automóviles como medida para reducir la contaminación. La Figura 14.18 muestra cómo se piensa que transcurre esta reacción sobre la superficie del metal rodio en un conversor catalítico. En general, el perfil de reacción de una reacción catalizada sobre una superficie es similar al mostrado en la Figura 14.19.

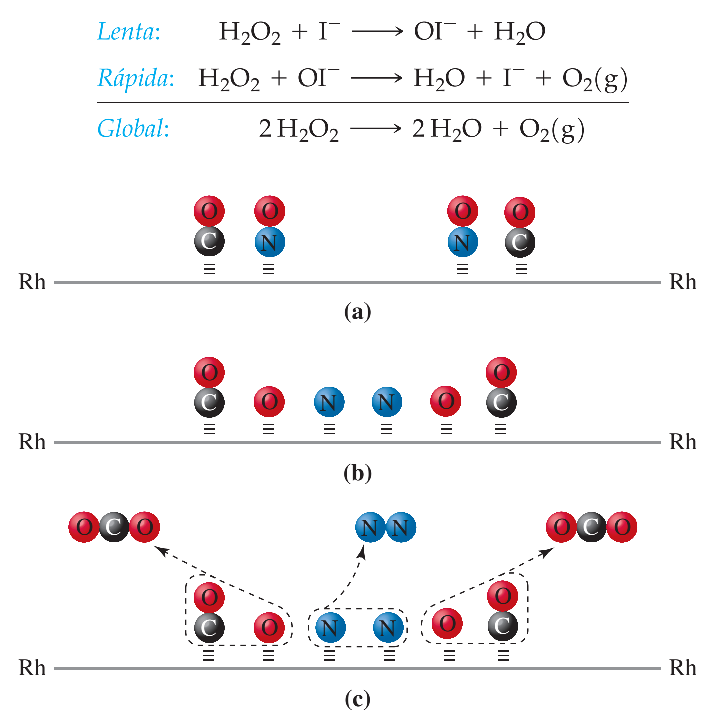
La descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno

Como se ha advertido previamente (*véase* la nota a pie de página al comienzo de la Sección 14.2), la descomposición del $H_2O_2(aq)$ es una reacción lenta y, en general, debe ser catalizada. El ion yoduro es un buen catalizador que parece actuar según el siguiente mecanismo en dos etapas.

Lenta: $H_2O_2 + I^- \longrightarrow OI^- + H_2O$

Rápida: $H_2O_2 + OI^- \longrightarrow H_2O + I^- + O_2(g)$

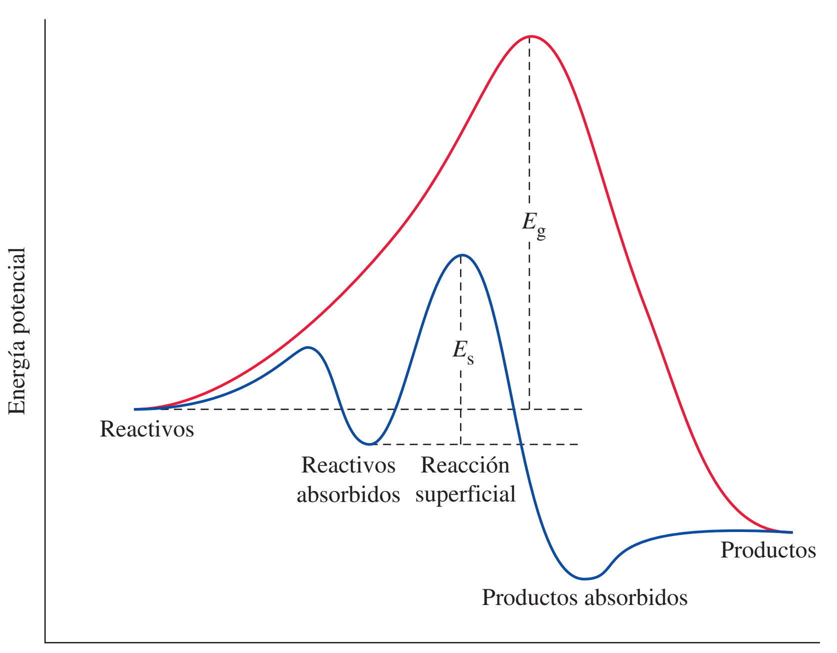
Global: $2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2(g)$



▲ FIGURA 14.18
Catálisis heterogénea en la reacción

$$2\,CO + 2\,NO \xrightarrow{Rh} 2\,CO_2 + N_2$$

(a) Las moléculas de CO y NO se adsorben sobre la superficie de rodio. **(b)** Las moléculas de NO adsorbidas se disocian en átomos adsorbidos de N y O. **(c)** Las moléculas de CO adsorbidas y los átomos de O adsorbidos se combinan formándose moléculas de CO_2 que se desorben. Dos átomos de N se combinan y se desorben como una molécula de N_2.

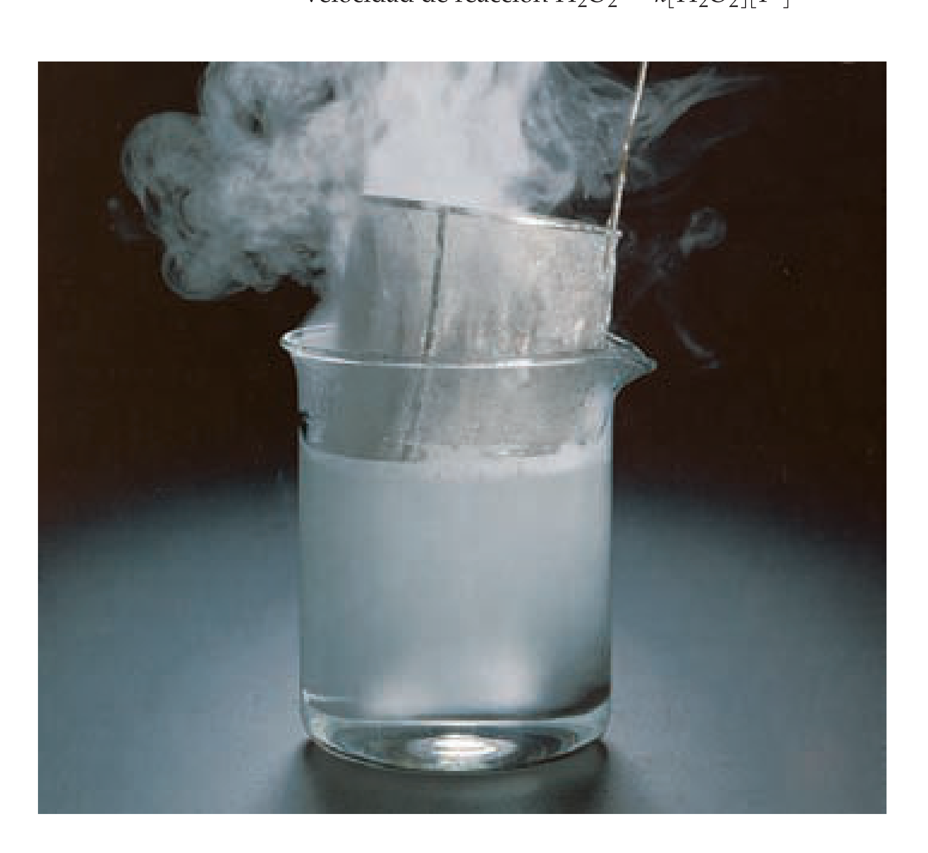


▲ FIGURA 14.19
Perfil de reacción para una reacción catalizada por una superficie
La energía de activación, E_s, del perfil de reacción (azul) para una reacción catalizada por una superficie es considerablemente inferior a la del perfil de reacción (rojo) para una reacción en fase gaseosa no catalizada, E_g.

Como se requiere en una reacción catalizada, la fórmula del catalizador no aparece en la ecuación global. Tampoco aparece la especie intermedia OI^-. La velocidad de reacción del H_2O_2 está determinada por la velocidad de la primera etapa que es lenta.

◀ Aunque los catalizadores no figuran en la ecuación química, sí participan en la reacción química y aparecen en el mecanismo.

$$\text{velocidad de reacción } H_2O_2 = k[H_2O_2][I^-] \qquad \textbf{(14.33)}$$



◀ La descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en H_2O y O_2 es una reacción muy exotérmica que es catalizada por el metal platino.

Como el I^- se regenera constantemente, su concentración permanece constante durante la reacción. Si se sustituye el producto de los términos constantes $k[I^-]$ por una nueva constante, k', se puede escribir la ecuación de velocidad como

$$\text{velocidad de reacción del } H_2O_2 = k'[H_2O_2] \qquad \textbf{(14.34)}$$

La Ecuación (14.33) indica que la velocidad de descomposición del $H_2O_2(aq)$ depende de la concentración inicial de I^-. Para cada valor de la concentración inicial del I^-, se obtiene una constante de velocidad distinta, k', en la Ecuación (14.34).

Acabamos de describir la catálisis homogénea de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Esta descomposición también puede catalizarse por catálisis heterogénea (*véase* la fotografía precedente).

14.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la producción de amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, la velocidad de reacción se puede incrementar con un catalizador o aumentando la temperatura. ¿Es el mismo procedimiento por el que estos dos métodos aumentan la velocidad de reacción? Justifique la respuesta.

► Muchas personas pierden la capacidad de producir lactasa cuando se hacen adultos. La lactosa pasa del intestino delgado al colón de estas personas y allí fermenta pudiendo causar importantes problemas gástricos.

Las enzimas como catalizadores

Al contrario que el platino, catalizador de una gran variedad de reacciones, la acción catalítica de las proteínas de masa molar grande conocidas como **enzimas** es muy específica. Por ejemplo, en la digestión de la leche un azúcar complejo, la lactosa, se descompone en dos azúcares más simples, glucosa y galactosa. Esto ocurre en presencia de la enzima *lactasa*.

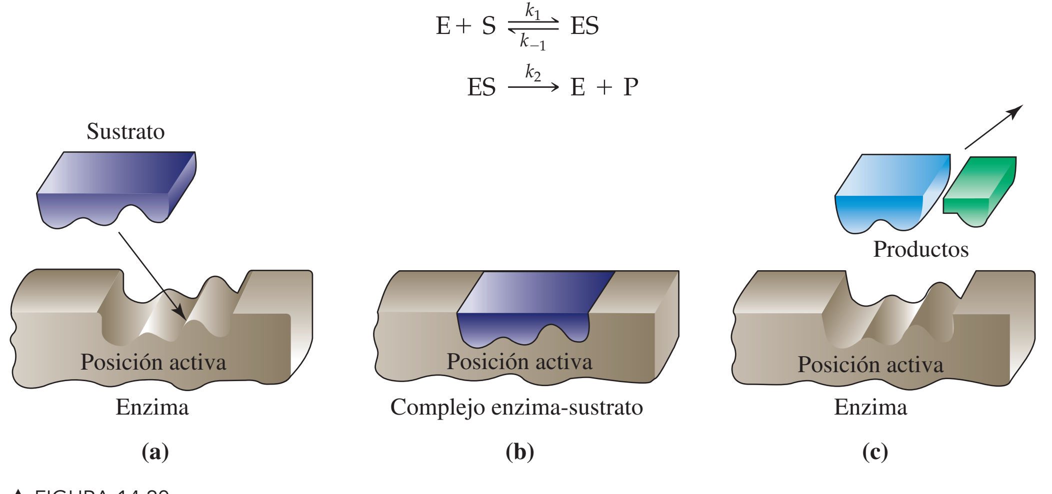
$$\underset{\text{«azúcar de la leche»}}{\text{lactosa}} \xrightarrow{\text{lactosa}} \text{glucosa} + \text{galactosa}$$

Los bioquímicos describen la actividad enzimática con un modelo de «llave y cerradura» (*veáse* la Figura 14.20). La sustancia que reacciona llamada **sustrato** (S) se une a una enzima (E) en una determinada posición denominada *posición activa*, formándose el complejo (ES). El complejo se descompone formándose productos (P) y regenerándose la enzima.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

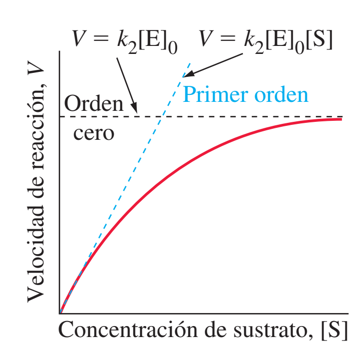
▲ Representación mediante ordenador de la enzima fosfoglicerato kinasa (el esqueleto de carbonos está representado por la cinta azul). En verde puede verse una molécula del sustrato ATP.



▲ FIGURA 14.20
Modelo de llave y cerradura para la actividad enzimática
(a) El sustrato se une a una posición activa de la molécula de enzima. **(b)** Tiene lugar la reacción. **(c)** Las moléculas de producto abandonan la posición activa, liberando la enzima para unirse con otra molécula de sustrato. Para que se establezca un complejo, el sustrato y la enzima deben tener estructuras complementarias, de ahí el término de *llave y cerradura*.

La mayor parte de las reacciones enzimáticas del cuerpo humano alcanzan su máxima velocidad a, aproximadamente, 37 °C (temperatura del cuerpo). Si la temperatura aumenta muy por encima de este valor, la estructura de la enzima cambia, las posiciones activas se alteran y se pierde la actividad enzimática.

La determinación de las velocidades de las reacciones enzimáticas es una parte importante de los estudios sobre enzimas. La Figura 14.21 muestra una representación de la velocidad de reacción frente a la concentración del sustrato e ilustra las características de estas reacciones. Para valores pequeños de la concentración del sustrato, la velocidad de la reacción es proporcional a esta concentración, [S]. La reacción es de primer orden: velocidad de reacción = k[S]. Cuando la concentración del sustrato es alta, la velocidad es independiente de [S]. La reacción sigue una ecuación de velocidad de orden cero: velocidad de reacción = k.



▲ FIGURA 14.21
Dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la concentración del sustrato

Este comportamiento queda explicado por el mecanismo en tres etapas que se acaba de dar. La velocidad de aparición del producto suele ser denominada por los bioquímicos velocidad de reacción (V) y viene dada por

$$\text{velocidad de producción de P} = V = k_2[\text{ES}]$$

Para seguir adelante hace falta una expresión para la concentración del complejo enzima-sustrato; esta expresión puede obtenerse si se aplica la aproximación del estado estacionario a este complejo enzima-sustrato.

$$\text{velocidad de formación de ES} = \text{velocidad de desaparición de ES}$$

$$k_1[\text{E}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] \qquad \textbf{(14.35)}$$

En esta ecuación se puede despejar [ES], pero queda en función de la concentración de enzima libre E que no se conoce. Sin embargo, si que se conoce la concentración *total* de la enzima en el experimento, $[\text{E}]_0$. Aplicando la condición del *balance de materia* se obtiene

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

Despejando en esta ecuación [E] y sustituyendo el resultado en la Ecuación (14.35) se obtiene la expresión de la concentración del complejo enzima-sustrato.

$$k_1[\text{S}([\text{E}]_0 - [\text{ES}]) = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[\text{S}]}$$

Sustituyendo esta expresión en la velocidad de reacción se obtiene

$$V = \frac{k_2 k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[\text{S}]}$$

Es mejor escribir esta ecuación dividiendo el numerador y denominador por k_1 y sustituyendo el cociente de constantes de velocidad por una única constante K_M.

$$K_\text{M} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

El resultado final es

$$V = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_\text{M} + [\text{S}]} \qquad \textbf{(14.36)}$$

◀ El mecanismo de reacción aquí esbozado fue propuesto por Michaelis y Menten en 1913, a ello se debe el subíndice M de la constante K_M.

Comprobemos ahora si la velocidad de reacción V dada por la Ecuación (14.36) depende de la concentración del sustrato del modo mostrado en la Figura 14.21. Para concentraciones suficientemente bajas de S se cumple la desigualdad,

$$K_\text{M} \gg [\text{S}]$$

Si se desprecia [S] frente a K_M en el denominador se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de la reacción.

$$V = \frac{k_2}{K_M}[E]_0[S]$$

Dado que la concentración total de la enzima permanece constante, la ecuación de velocidad es de primer orden con respecto al sustrato, como se observa experimentalmente.

El otro caso límite es cuando la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración del sustrato. Para concentraciones de sustrato suficientemente altas se cumple,

$$[S] \gg K_M$$

y

$$V = k_2[E]_0$$

En esta situación, para una concentración de enzima dada, la velocidad de reacción permanece constante y se alcanza el máximo valor de la velocidad de reacción para la enzima en cuestión. Esta velocidad corresponde a la meseta observada experimentalmente para concentraciones de sustrato altas en las representaciones como la Figura 14.21. Existe, por tanto, concordancia entre las predicciones del mecanismo postulado y los resultados experimentales. Como es habitual en el método científico, los mecanismos postulados se comprueban continuamente con los nuevos experimentos y, si es necesario, se modifican.

www.masteringchemistry.com

Una explosión es una reacción de combustión que procede a velocidad continuamente creciente. El Atención a… del Capítulo 14, en la página web del Mastering Chemistry se titula «Combustión y explosiones» y muestra cómo las reacciones de combustión pueden llegar a ser explosivas, y cómo evitarlo.

Resumen

14.1 La velocidad de una reacción química La **velocidad de reacción** está relacionada con la velocidad de variación de la concentración de un reactivo o producto. Una *velocidad de reacción general* (Ecuación 14.2) se define de forma que se obtenga el mismo valor tanto si se aplican las medidas cinéticas a los reactivos o a los productos.

14.2 Medida de velocidades de reacción La **velocidad de reacción inicial** es la velocidad medida en un corto período de tiempo al comienzo de la reacción. La **velocidad de reacción instantánea** es la velocidad en un período infinitesimal de tiempo en cualquier momento de la reacción, y puede determinarse a partir de la pendiente de una línea tangente en un gráfico concentración-tiempo (Fig. 14.2). Las velocidades de reacción medidas en largos períodos de tiempo son simplemente, velocidades *medias*, y en casi todos los casos las velocidades de reacción disminuyen continuamente a medida que la reacción avanza.

14.3 Dependencia de las velocidades de reacción con la concentración. Ecuación de velocidad La relación entre la velocidad de una reacción y las concentraciones de los reactivos se denomina **ecuación de velocidad** (Ecuación 14.6) y tiene la forma: velocidad de reacción = $k[A]^m[B]^n\ldots$ El **orden de reacción** se refiere a los exponentes m, n, … en la ecuación de velocidad. Si $m = 2$, se dice que la reacción es de segundo orden con respecto a A; si $n = 1$, la reacción es de primer orden con respecto a B; y así sucesivamente. El *orden total* de una reacción es la suma $m + n + \ldots$ Un método para establecer la ecuación de velocidad de una reacción es el *método de las velocidades iniciales*. La **constante de velocidad** relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos.

14.4 Reacciones de orden cero Una **reacción de orden cero** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \ldots$, es igual a 0 (Ecuación 14.9). Una ecuación útil es aquella que expresa la concentración de un reactivo en función del tiempo, y se denomina **ecuación integrada de velocidad** (Ecuación 14.10). La representación de la concentración en función del tiempo para una reacción de orden cero: A $\longrightarrow$ productos; es una línea recta cuya pendiente es $-k$ (Fig. 14.3).

14.5 Reacciones de primer orden Una **reacción de primer orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \cdots$, es igual a 1 (Ecuaciones 14.12 y 14.13). La representación de ln [A] frente al tiempo para una reacción de primer orden, (A $\longrightarrow$ productos); es una línea recta cuya pendiente es $-k$ (Fig. 14.4). La **vida media** de una reacción es el tiempo necesario para reducir a la mitad del valor inicial la cantidad o concentración de reactivo. Para una reacción de primer orden, la vida media es constante (Ecuación 14.14). Muchas reacciones importantes son procesos de primer orden, incluyendo las desintegraciones de núclidos radioactivos (Tabla 14.4).

14.6 Reacciones de segundo orden Una reacción de **segundo orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de ex-

ponentes $m + n + \cdots$ es igual a 2 (Ecuaciones 14.17 y 14.18). La representación de $1/[A]$ frente al tiempo para una reacción de segundo orden del tipo A $\longrightarrow$ productos, es una línea recta cuya pendiente es k (Fig. 14.6). Para una reacción de segundo orden, la vida media *no* es constante; cada período de vida media es dos veces más largo que su predecesor (Ecuación 14.19a y b).

Algunas reacciones de segundo orden se pueden tratar como de primer orden si uno de los reactivos está presente en tal alta concentración que el valor de su concentración permanece prácticamente constante durante la reacción. Se las denomina reacciones de pseudo-primer orden.

14.7 Resumen de la cinética de reacción En esta Sección se pueden encontrar un resumen de las ideas básicas de la cinética química (Tabla 14.5)

14.8 Modelos teóricos de la cinética química La velocidad de reacción depende del número de colisiones moleculares por unidad de volumen y unidad de tiempo, de la proporción de moléculas que tengan energías superiores a la **energía de activación** (Fig. 14.8) y de la adecuada orientación de las moléculas para que la colisión sea efectiva (Fig. 14.9). El **perfil de reacción** (Fig. 14.10) describe el camino de reacción, resaltando los estados energéticos de los reactivos, de los productos, y del **complejo activado**, una especie hipotética transitoria que existe en un **estado de transición** de alta energía entre los reactivos y los productos.

14.9 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura El efecto de la temperatura sobre la velocidad de una reacción química se describe mediante la Ecuación de Arrhenius (14.21) o una variante de ella (14.22). La representación de ln k frente a $1/T$ es una línea recta cuya pendiente es $-E_a/R$ (Fig. 14.12).

14.10 Mecanismos de reacción Un **mecanismo de reacción** es una descripción detallada de una reacción química presentada como una serie **procesos elementales**. Las ecuaciones de velocidad se escriben para los procesos elementales y se combinan en una ecuación de velocidad para la reacción global. Para que un mecanismo de reacción sea aceptable debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global y su ecuación de velocidad experimental.

Los procesos elementales más frecuentes son **unimoleculares** (una molécula que se disocia) o **bimoleculares** (dos moléculas que colisionan). En los procesos elementales pueden intervenir **intermedios de reacción**, especies que se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Uno de los procesos elementales puede ser la **etapa determinante de la velocidad**. Cuando no se puede identificar la etapa determinante de la velocidad, se suele aplicar al mecanismo la *aproximación del estado estacionario*. Los mecanismos de reacción también pueden representarse por un perfil de reacción (Fig. 14.14).

El ***smog*** fotoquímico se forma por la acción de la luz solar sobre los productos de la combustión de los motores de combustión interna. El mecanismo de su formación ha sido muy estudiado con los métodos de la cinética química.

14.11 Catálisis Un **catalizador** sustituye el mecanismo de una reacción por otro con una menor energía de activación, produciendo la aceleración de la reacción global, pero el catalizador no se altera durante la reacción. En la **catálisis homogénea**, la reacción catalizada tiene lugar en una sola fase (Fig. 14.17). En la **catálisis heterogénea**, la acción del catalizador tiene lugar sobre una superficie que separa dos fases (Figs. 14.18 y 14.19). En las reacciones bioquímicas, los catalizadores son proteínas de alta masa molecular, llamadas **enzimas.** El reactivo, llamado **sustrato,** se une a la **posición activa** de la enzima, que es donde ocurre la reacción (Fig. 14.20). La velocidad de una reacción catalizada por enzimas puede calcularse con la Ecuación (14.36) que se basa en un mecanismo generalmente aceptado para la catálisis enzimática.

Ejemplo de recapitulación

El nitrato de peroxiacetilo (PAN) es un contaminante atmosférico que aparece en el smog fotoquímico por reacción de los hidrocarburos con los óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar. El PAN es inestable y se disocia en radicales peroxiacetilo y NO_2(g). Su presencia en el aire contaminado representa una especie de depósito para almacenar NO_2.

$$\underset{\text{PAN}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OONO_2} \longrightarrow \underset{\text{radical peroxiacetilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OO\cdot} + NO_2$$

La descomposición del PAN es de primer orden, su vida media es de 35 h a 0 °C y de 30,0 min a 25 °C. Si una muestra de aire contiene $5{,}0 \times 10^{14}$ moléculas de PAN por litro, ¿a qué temperatura alcanzará una velocidad de descomposición de $1{,}0 \times 10^{12}$ moléculas de PAN por litro y minuto?

Planteamiento

Este problema, que tiene cuatro tareas, se centra en la relación entre las constantes de velocidad y la temperatura (Ecuación 14.22) y entre las constantes de velocidad y las velocidades de reacción (Ecuación 14.6). Concretamente, necesitaremos (1) convertir las dos vidas medias en valores de k; (2) determinar la energía de activación, con los valores de k anteriores; (3) encontrar el valor de k correspondiente a la velocidad de descomposición especificada; y (4) calcular la temperatura a la que k tiene el valor calculado en (3).

Resolución

Determine el valor de k a 0 °C para una reacción de primer orden.

$$k = 0{,}693/t_{1/2}$$

$$k = \frac{0{,}693}{35\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}} = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

A 25 °C,

$$k = \frac{0{,}693}{30{,}0\ \text{min}} = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

Para determinar la energía de activación de la reacción, se sustituirán estos datos

$$k_2 = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1};\ T_2 = 25\ °\text{C} = 298\ \text{K}$$

$$k_1 = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1};\ T_1 = 0\ °\text{C} = 273\ \text{K}$$

en la ecuación de Arrhenius (14.22)

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}}{3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}} = \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

$$= \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}}(0{,}00366 - 0{,}00336) = 4{,}25$$

$$E_a = \frac{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1} \times 4{,}25}{0{,}00030} = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}$$

Como la reacción es de primer orden, la ecuación de velocidad es: velocidad $= k$[PAN], que puede escribirse en la forma

$$k = \text{velocidad}/[\text{PAN}]$$

Como mol/L y moléculas/L se relacionan a través de la constante de Avogadro, [PAN] puede expresarse en moléculas/L.

$$k = \frac{\text{velocidad de reacción}}{[\text{PAN}]} = \frac{1{,}0 \times 10^{12}\ \text{moléculas L}^{-1}\ \text{min}^{-1}}{5{,}0 \times 10^{14}\ \text{moléculas L}^{-1}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

Para determinar la temperatura desconocida, tomamos una de las parejas k, T conocidas, como k_2 y T_2. Por ejemplo,

$$k_2 = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1};\ T_2 = 298\ \text{K}$$

La pareja desconocida es

$$k_1 = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1};\ T_1 = ?$$

Sustituya estos valores en la Ecuación (14.22), junto con el valor conocido, $E_a = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}$, para obtener

$$\ln\frac{2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}}{2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}} = \frac{1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{298}\right)\text{K}^{-1}$$

$$\ln 12 = 1{,}4 \times 10^4\left(\frac{1}{T_1} - 3{,}36 \times 10^{-3}\right)$$

$$2{,}5 = \frac{1{,}4 \times 10^4}{T_1} - 47$$

$$50\ T_1 = 1{,}4 \times 10^4$$

$$T_1 = 2{,}8 \times 10^2\ \text{K}$$

Conclusión

La mejor comprobación del resultado es observar que, basándonos en los valores: $k = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$ a 273 K y $k = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$ a 298 K, la temperatura a la cual $k = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$ debe ser una temperatura entre 273 K y 298 K. El resultado es justamente: $2{,}8 \times 10^2$ K.

EJEMPLO PRÁCTICO A: A la temperatura ambiente (20 °C), la leche se agría en aproximadamente 64 horas. En un refrigerador a 3 °C, la leche se conserva tres veces más de tiempo. **(a)** Estime la energía de activación de la reacción que causa la leche ácida. **(b)** ¿Cuánto durará la leche a 40 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El siguiente mecanismo puede usarse para explicar el aparente cambio de orden de las reacciones unimoleculares, como la conversión del ciclopropano (A) en propano (P), siendo A* una forma energetizada de ciclopropano que puede reaccionar o volver a ciclopropano sin reaccionar.

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

Demuestre que a bajas presiones de ciclopropano, la ecuación de velocidad es de segundo orden en A y a altas presiones es de primer orden en A.

MasteringCHEMISTRY

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Velocidades de reacción

1. En la reacción $2\,A + B \longrightarrow C + 3\,D$, se encuentra que el reactivo A reacciona con una velocidad de $6{,}2 \times 10^{-4}$ M s^{-1}. **(a)** ¿Cuál es la velocidad de reacción en este momento?; **(b)** ¿Cuál es la velocidad de desaparición de B?; **(c)** ¿Cuál es la velocidad de formación de D?
2. A partir de la Figura 14.2 estime la velocidad de reacción para **(a)** $t = 800$ s; **(b)** el tiempo en el que $[H_2O_2] = 0{,}50$ M.
3. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, se encuentra que [A] tiene un valor de 0,485 M a $t = 71{,}5$ s y de 0,474 M a $t = 82{,}4$ s. ¿Cuál será la velocidad media de la reacción durante este intervalo de tiempo?
4. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, a $t = 0$, [A] = 0,1565 M. Después de 1,00 min, [A] = 0,1498 M y después de 2,00 min, [A] = 0,1433 M.
(a) Calcule la velocidad media de la reacción durante el primer minuto y durante el segundo minuto.
(b) ¿Por qué no son iguales estas dos velocidades?
5. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, transcurridos 4,40 min desde el comienzo de la reacción, [A] = 0,588 M. La velocidad de reacción en este instante resulta ser velocidad $= -\Delta[A]/t = 2{,}2 \times 10^{-2}$ M min^{-1}. Suponga que esta velocidad se mantiene constante durante un corto período de tiempo.
(a) ¿Cuál es el valor de [A] transcurridos 5,00 min desde el comienzo de la reacción?
(b) ¿Qué tiempo debe transcurrir una vez iniciada la reacción para que [A] = 0,565 M?
6. *Véase* el experimento 2 de la Tabla 14.3, la reacción (14.7) y la ecuación de velocidad (14.8). Exactamente una hora después de empezar la reacción, ¿cuáles son los valores de **(a)** $[HgCl_2]$ y **(b)** $[C_2O_4^{2-}]$ en la mezcla?
7. Para la reacción $A + 2\,B \longrightarrow 2\,C$, la velocidad de reacción es $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1} en el momento en que [A] = 0,3580 M.
(a) ¿Cuál es la velocidad de formación de C?
(b) ¿Cuál será el valor de [A] 1,00 min más tarde?
(c) Suponga que la velocidad se mantiene en $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1}. ¿Cuánto tiempo será necesario para que [A] varíe de 0,3580 a 0,3500 M?
8. Si la velocidad de la reacción (14.3) es $5{,}7 \times 10^{-4}$ M s^{-1}, ¿cuál es la velocidad de formación de O_2(g) a partir de 1,00 L de H_2O_2(aq), expresada en **(a)** mol de O_2 s^{-1}; **(b)** mol de O_2 min^{-1}; **(c)** mL de O_2 min^{-1} (en condiciones estándar)?
9. En la reacción $A(g) \longrightarrow 2\,B(g) + C(g)$, la presión *total* aumenta mientras que la presión *parcial* de A(g) disminuye. Si la presión inicial de A(g) en un recipiente de volumen constante es $1{,}000 \times 10^3$ mmHg,
(a) ¿cuál será la presión total cuando la reacción ha transcurrrido por completo?
(b) ¿cuál será la presión total cuando la presión parcial de A(g) ha descendido hasta $8{,}00 \times 10^2$ mmHg.
10. A 65 °C, la vida media de la descomposición de primer orden del N_2O_5(g) es 2,38 min.

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Si se introducen 1,00 g de N_2O_5 en un matraz de 15 L a 65 °C en el que se ha hecho previamente el vacío,
(a) ¿cuál es la presión parcial inicial del N_2O_5(g), expresada en mmHg?
(b) ¿cuál es la presión parcial del N_2O_5(g), expresada en mmHg, cuando han transcurrido 2,38 min?
(c) ¿cuál es la presión total, expresada en mmHg, después de 2,38 min?

Método de las velocidades iniciales

11. Se han encontrado las siguientes velocidades iniciales para la reacción $A + B \longrightarrow C + D$.
(a) ¿Cuál es el orden de la reacción con respecto a A y a B?
(b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
(a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?

Expt.	[A], M	[B], M	Velocidad inicial, $M\,s^{-1}$
1	0,185	0,133	$3{,}35 \times 10^{-4}$
2	0,185	0,266	$1{,}35 \times 10^{-3}$
3	0,370	0,133	$6{,}75 \times 10^{-4}$
4	0,370	0,266	$2{,}70 \times 10^{-3}$

12. Se han encontrado las siguientes velocidades iniciales para la reacción $A + B \longrightarrow C + D$. ¿Cuál es la ecuación de velocidad de esta reacción?

Expt.	[A], M	[B], M	Velocidad inicial, $M\,min^{-1}$
1	0,50	1,50	$4{,}2 \times 10^{-3}$
2	1,50	1,50	$1{,}3 \times 10^{-2}$
3	3,00	3,00	$5{,}2 \times 10^{-2}$

13. En tres experimentos distintos se obtuvieron las siguientes velocidades de la reacción para la reacción $2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$.

Expt.	Inicial [NO], M	Inicial $[Cl_2]$, M	Velocidad inicial de reacción, $M\,s^{-1}$
1	0,0125	0,0255	$2{,}27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4{,}55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9{,}08 \times 10^{-5}$

¿Cuál es la ecuación de velocidad de esta reacción?

14. Se han obtenido los siguientes datos de velocidades iniciales para la reacción $A + 2\,B + C \longrightarrow 2\,D + E$.

Expt.	Inicial [A], M	Inicial [B], M	[C], M	Velocidad inicial
1	1,40	1,40	1,00	R_1
2	0,70	1,40	1,00	$R_2 = \frac{1}{2} \times R_1$
3	0,70	0,70	1,00	$R_3 = \frac{1}{4} \times R_2$
4	1,40	1,40	0,50	$R_4 = 16 \times R_3$
5	0,70	0,70	0,50	$R_5 = ?$

(a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción con respecto a A, B y C?
(b) ¿Cuál es el valor de R_5 en función de R_1?

Reacciones de primer orden

15. De las dos proposiciones siguientes sobre una reacción de primer orden $2\,A \longrightarrow B + C$, una es verdadera y la otra es falsa. Indique cuál es verdadera y cuál falsa, justificando la respuesta.
(a) La velocidad de reacción disminuye al formarse cantidades crecientes de B y C.
(b) El tiempo necesario para que reaccione la mitad de la sustancia A es directamente proporcional a la cantidad de A presente inicialmente.

16. De las dos proposiciones siguientes sobre una reacción de primer orden $2\,A \longrightarrow B + C$, una es verdadera y la otra es falsa. Indique cuál es verdadera y cuál falsa, justificando la respuesta.
(a) El gráfico de [A] frente al tiempo es una línea recta.
(b) La velocidad de reacción es la mitad de la velocidad de desaparición de A.

17. La reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, tiene $t_{1/2} = 180$ s.
(a) ¿Qué porcentaje de una muestra de A permanece *sin reaccionar* transcurridos 900 s desde el comienzo de la reacción?
(b) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando [A] = 0,50 M?

18. La reacción $A \longrightarrow$ productos, es de primer orden en A. Inicialmente [A] = 0,800 M y transcurridos 54 min, [A] = 0,100 M.
(a) ¿Para qué tiempo es [A] = 0,025 M ?
(b) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando [A] = 0,025 M?

19. La reacción $A \longrightarrow$ productos, es de primer orden en A.
(a) Si se permite que se descompongan 1,60 g de A durante 38 min, la masa de A que permanece sin descomponerse resulta ser 0,40 g. ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, de esta reacción?
(b) Si se comienza con 1,60 g de A, ¿qué masa de A permanece sin decomponerse al cabo de 1,00 h?

20. En la reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, [A] = 0,816 M inicialmente y [A] = 0,632 M transcurridos 16,0 min.
(a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k?
(b) ¿Cuál es la vida media de esta reacción?
(c) ¿Cuánto tiempo debe pasar para que [A] = 0,235 M
(d) ¿Cuál será el valor de [A] transcurridas 2,5 h?

21. En la reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, se encuentra que el 99 por ciento de la cantidad original del reactivo A se descompone en 137 min. ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, de esta reacción de descomposición?

22. La vida media del isótopo radiactivo fósforo-32 es 14,3 dias. ¿Cuánto tiempo necesita una muestra de fósforo-32 para perder el 99 por ciento de su radioactividad?

23. El ácido acetilacético, CH_3COCH_2COOH, es un reactivo utilizado en síntesis orgánicas, que se descompone en disolución ácida, obteniéndose acetona y $CO_2(g)$

$$CH_3COCH_2COOH(aq) \longrightarrow CH_3COCH_3(aq) + CO_2(g)$$

Esta descomposición de primer orden tiene una vida media de 144 min.

(a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que se descomponga el 65 por ciento de una muestra de ácido acetilacético? **(b)** ¿Cuántos litros de $CO_2(g)$, medidos a 24,5 °C y 748 Torr, se producen cuando se descompone una muestra de 10,0 g de CH_3COCH_2COOH durante 575 min? [Desprecie la solubilidad del $CO_2(g)$ en agua].

24. La siguiente reacción de primer orden tiene lugar en $CCl_4(l)$ a 45 °C: $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2(g)$ La constante de velocidad es $k = 6{,}2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Se deja descomponer a 45 °C una muestra de 80,0 g de N_2O_5 en $CCl_4(l)$.
(a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que la cantidad de N_2O_5 disminuya hasta 2,5 g?
(b) ¿Cuántos litros de O_2, medidos a 745 mmHg y 45 °C se han producido hasta ese momento?

25. Para la reacción A $\longrightarrow$ productos, se han obtenido los siguientes datos de [A] en función del tiempo t = 0 s, [A] = 0,600 M; 100 s, 0,497 M; 200 s, 0,413 M; 300 s, 0,344 M; 400 s, 0, 285 M; 600 s, 0,198 M; 1000 s, 0,094 M.
(a) Demuestre que la reacción es de primer orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Cuál es el valor de [A] a t = 750 s?

26. La descomposición del dimetil éter a 504 °C es:

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Los siguientes datos son presiones parciales del dimetil éter (DME) en función del tiempo: t = 0 s, P_{DME} = 312 mmHg; 390 s, 264 mmHg; 777 s, 224 mmHg; 1195 s, 187 mmHg; 3155 s, 78,5 mmHg.
(a) Demuestre que esta reacción es de primer orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Cuál es la presión total transcurridos 390 s?
(d) ¿Cuál es la presión total cuando se ha completado la reacción?
(e) ¿Cuál es la presión total para t = 1000 s?

Reacciones de orden diverso

En la siguiente tabla se dan tres conjuntos distintos de datos de [A] frente al tiempo para la reacción A → productos. (*Sugerencia:* hay varias maneras de obtener las respuestas de las siguientes seis cuestiones).

Datos de los ejercicios 27-32

I		II		III	
Tiempo, s	[A], M	Tiempo, s	[A], M	Tiempo, s	[A], M
0	1,00	0	1,00	0	1,00
25	0,78	25	0,75	25	0,80
50	0,61	50	0,50	50	0,67
75	0,47	75	0,25	75	0,57
100	0,37	100	0,00	100	0,50
150	0,22			150	0,40
200	0,14			200	0,33
250	0,08			250	0,29

27. ¿Cuál de estos conjuntos de datos corresponde a una reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

28. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k de la reacción de orden cero?

29. ¿Cuál es la vida media aproximada de la reacción de primer orden?

30. ¿Cuál es la velocidad inicial aproximada de la reacción de segundo orden?

31. ¿Cuál es la velocidad de reacción aproximada a t = 75 s para la reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

32. ¿Cuál es la concentración aproximada de A que queda después de 110 s para la reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

33. La reacción A + B $\longrightarrow$ C + D, es de segundo orden en A y cero en B. El valor de k es 0,0103 $M^{-1}\ min^{-1}$. ¿Cuál la velocidad de esta reacción cuando [A] = 0,116 M y [B] = 3,83 M?

34. Una reacción transcurre al 50 por ciento en 30,0 min. ¿Cuánto tiempo pasará desde el inicio de la reacción hasta que transcurre el 75 por ciento si la reacción es **(a)** de primer orden; **(b)** de orden cero?

35. Se ha seguido durante 400 s la reacción de descomposición del HI(g) a 700 K y se han obtenido los siguientes datos: a t = 0 s, [HI] = 1,00 M; a t = 100 s, [HI] = 0,90 M; a t = 200 s, [HI] = 0,81 M; a t = 300 s, [HI] = 0,74 M; a t = 400 s, [HI] = 0,68 M; ¿Cuáles son el orden de reacción y la constante de velocidad de la siguiente reacción?

$$HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g)?$$

Escriba la ecuación de velocidad de la reacción a 700 K.

36. Para la reacción de dismutación del ácido p-toluensulfínico,

$$3\ ArSO_2H \longrightarrow ArSO_2SAr + ArSO_3H + H_2O$$

(donde Ar = p-$CH_3C_6H_4$–) se han obtenido los siguientes datos: t = 0 min, $[ArSO_2H]$ = 0,100 M; 15 min, 0,0863 M; 30 min, 0,0752 M; 45 min, 0,0640 M; 60 min, 0,0568 M; 120 min, 0,0387 M; 180 min, 0,0297 M; 300 min, 0,0196 M.
(a) Demuestre que esta reacción es de segundo orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0500 M?
(d) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0250 M?
(e) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0350 M?

37. Para la reacción A $\longrightarrow$ productos, se han obtenido los siguientes datos: t = 0 min, [A] = 0,715 M; 22 s, 0,605 M; 74 s, 0,345 M; 132 s, 0,055 M. **(a)** ¿Cuál es el orden de la reacción? **(b)** ¿Cuál es la vida media de la reacción?

38. Se han obtenido los siguientes datos para la dimerización del 1,3-butadieno, $2\ C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$; a 600 K: t = 0 min, $[C_4H_6]$ = 0,0169 M; 12,18 min, 0,0144 M; 24,55 min, 0,0124 M; 42,50 min, 0,0103 M; 68,05 min, 0,00845 M.
(a) ¿Cuál es el orden de la reacción?
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Para que tiempo será $[C_4H_6]$ = 0,00423 M?
(d) ¿Para que tiempo será $[C_4H_6]$ = 0,0050 M?

39. Los siguientes datos se han obtenido para la reacción $A \longrightarrow$ productos
(a) Determine la velocidad inicial de la reacción, es decir, $-\Delta[A]/\Delta t$, para los dos experimentos.
(b) Determine el orden de la reacción.

Primer experimento	
$[A] = 1{,}512$ M	$t = 0$ min
$[A] = 1{,}490$ M	$t = 1{,}0$ min
$[A] = 1{,}469$ M	$t = 2{,}0$ min

Segundo experimento	
$[A] = 3{,}024$ M	$t = 0$ min
$[A] = 2{,}935$ M	$t = 1{,}0$ min
$[A] = 2{,}852$ M	$t = 2{,}0$ min

40. Para la reacción $A \longrightarrow 2\,B + C$, se han obtenido los siguientes datos de [A] en función del tiempo: $t = 0$ min, $[A] = 0{,}80$ M; 8 min, 0,60 M; 24 min, 0,35 M; 40 min, 0,20 M.
(a) Establezca mediante procedimientos adecuados el orden de la reacción.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) Calcule la velocidad de formación de B para $t = 30$ min.

41. Los datos que se dan a continuación se obtuvieron en tres experimentos distintos para la reacción $A \longrightarrow$ productos, $[A]_0 = 1{,}00$ M, $t_{1/2} = 50$ min; $[A]_0 = 2{,}00$ M, $t_{1/2} = 25$ min; $[A]_0 = 0{,}50$ M, $t_{1/2} = 100$ min. Escriba la ecuación de velocidad de esta reacción e indique el valor de k.

42. El amoníaco se descompone sobre la superficie de un alambre de wolframio caliente. A continuación se dan las vidas medias que se obtuvieron a 1100 °C para distintas concentraciones iniciales del NH_3: $[NH_3]_0 = 0{,}0031$ M; $t_{1/2} = 7{,}6$ min; 0,0015 M; 3,7 min; 0,00068 M, 1,7 min. Para esta reacción de descomposición, ¿cuál es **(a)** el orden de la reacción; **(b)** la constante de velocidad k?

43. Las vidas medias de las reacciones de orden cero y de segundo orden dependen de la concentración inicial y de la constante de velocidad. Al aumentar la concentración inicial la vida media en un tipo de reacciones aumenta, mientras que en el otro disminuye. Indique de cuál se trata en ambos casos y por qué no coinciden ambas situaciones.

44. Considere tres reacciones hipotéticas, $A \longrightarrow$ productos, que tienen el mismo valor numérico de la constante de velocidad, k. Una de las reacciones es de orden cero, otra de primer orden y otra de segundo orden. ¿Cuál debe ser la concentración inicial $[A]_0$ si la vida media coincide para **(a)** la de orden cero y la de primer orden; **(b)** la de orden cero y la de segundo orden; **(c)** la de primero y la de segundo orden?

Teoría de colisiones. Energía de activación

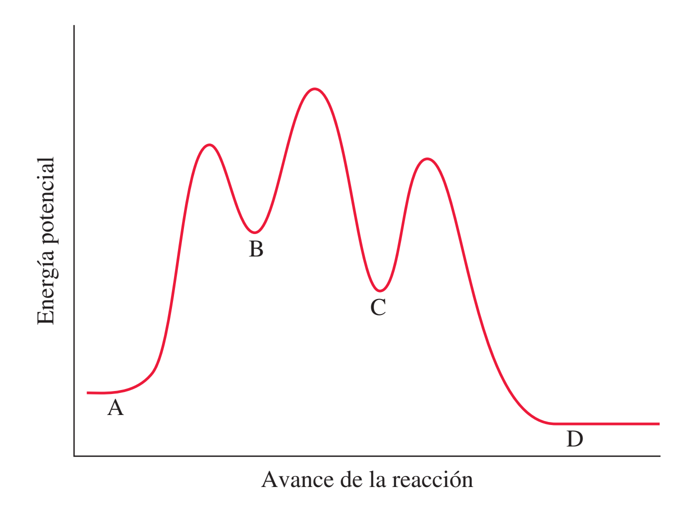
45. Explique por qué
(a) una velocidad de reacción no puede calcularse solo a partir de la frecuencia de colisión.
(b) la velocidad de una reacción química puede aumentar en gran medida con la temperatura mientras que la frecuencia de colisión aumenta mucho más moderadamente.
(c) la adición de un catalizador a una mezcla de reacción puede tener un efecto muy pronunciado en la velocidad de reacción, incluso cuando la temperatura se mantiene constante.

46. En una mezcla de H_2(g) y O_2(g) puede producirse una reacción muy exotérmica y explosiva incluso mediante una pequeña chispa. Sin ella la mezcla permanece sin reaccionar indefinidamente.
(a) Explique esta diferencia de comportamiento.
(b) ¿Por qué la naturaleza de la reacción química no depende del tamaño de la chispa?

47. Para la reacción reversible $A + B \rightleftharpoons C + D$ la variación de entalpía de la reacción directa es +21 kJ/mol. La energía de activación de la reacción directa es +84 kJ/mol.
(a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?
(b) Haga un esquema del perfil de la reacción similar al de la Figura 14.10.

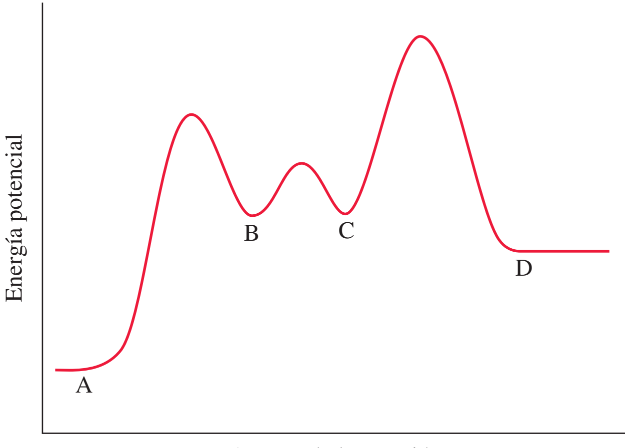
48. Indique mediante un esquema adecuado por qué existe una relación entre la variación de entalpía y la energía de activación para una reacción endotérmica y no existe dicha relación para una reacción exotérmica.

49. Examine el perfil de reacción para la reacción de A a D que se da a continuación y conteste a las siguientes preguntas.



(a) ¿Cuántos intermedios hay en la reacción?
(b) ¿Cuántos estados de transición hay?
(c) ¿Cuál es la etapa más rápida de la reacción?
(d) ¿Cuál es la etapa con la constante de velocidad más pequeña?
(e) ¿Cómo es la primera etapa de la reacción, endotérmica o exotérmica?
(f) ¿Cómo es la reacción global, endotérmica o exotérmica?

50. Examine el perfil de reacción para la reacción de A a D que se da a continuación y conteste a las siguientes preguntas.
(a) ¿Cuántos intermedios hay en la reacción?
(b) ¿Cuántos estados de transición hay?
(c) ¿Cuál es la etapa más rápida de la reacción?
(d) ¿Cuál es la etapa con la constante de velocidad más pequeña?
(e) ¿Cómo es la primera etapa de la reacción, endotérmica o exotérmica?
(f) ¿Cómo es la reacción global, endotérmica o exotérmica?



Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

51. Se ha determinado la constante de velocidad de la reacción: $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$ a las siguientes temperaturas: 599 K, $k = 5{,}4 \times 10^{-4}\ M^{-1}\ s^{-1}$; 683 K, $k = 2{,}8 \times 10^{-2}\ M^{-1}\ s^{-1}$. Calcule la energía de activación de la reacción.

52. Para la reacción del Ejercicio 51 ¿a qué temperatura tendrá la constante de velocidad el valor $k = 5{,}0 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ s^{-1}$?

53. En un tratado sobre química de la atmósfera aparecen las siguientes constantes de velocidad para la descomposición del PAN descrita en el Ejemplo de recapitulación de este capítulo: 0 °C, $k = 5{,}6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$; 10 °C, $k = 3{,}2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$; 20 °C, $k = 1{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; 30 °C, $k = 7{,}6 \times 10^{-4}$.
(a) Haga un gráfico de ln k frente a $1/T$.
(b) ¿Cuál es la energía de activación, E_a, de la reacción?
(c) Calcule la vida media de la reacción de descomposición a 40 °C.

54. La reacción $C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$ se estudió con etanol (C_2H_5OH) como disolvente, obteniéndose las siguientes constantes de velocidad: 15,83 °C, $k = 5{,}03 \times 10^{-5}$; 32,02 °C, $3{,}68 \times 10^{-4}$; 59,75 °C, $6{,}71 \times 10^{-3}$; 90,61 °C, $0{,}119\ M^{-1}\ s^{-1}$.
(a) Determine E_a para esta reacción mediante un método gráfico.
(b) Determine E_a utilizando la Ecuación (14.22).
(c) Calcule el valor de la constante de velocidad k, a 100,0 °C de temperatura.

55. La reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, tiene una vida media, $t_{1/2}$, de 46,2 min 25 °C y de 2,6 min a 102 °C.
(a) Calcule la energía de activación de esta reacción.
(b) ¿A qué temperatura será la vida media 10,0 min?

56. Para la reacción de primer orden

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$t_{1/2} = 22{,}5$ h a 20 °C y 1,5 h a 40 °C.
(a) Calcule la energía de activación de esta reacción.
(b) Determine el valor de k a 30 °C conocido el valor de la constante de Arrhenius, $A = 2{,}05 \times 10^{13}\ s^{-1}$.

57. Una regla frecuentemente enunciada es que las velocidades de reacción se duplican cuando la temperatura aumenta aproximadamente 10 °C. (Esta regla falla muy a menudo).
(a) ¿Cuál debe ser aproximadamente la energía de activación para que esta regla sea cierta en reacciones a temperatura ambiente?
(b) ¿Es de esperar que esta regla se cumpla a temperatura ambiente para el perfil de reacción de la Figura 14.10? Razone su respuesta.

58. En relación a la regla enunciada en el Ejercicio 57, estime cuánto más rápida será la cocción en una olla a presión con una presión del vapor de agua de 2,00 atm comparada con una olla con agua en condiciones normales de ebullición. (*Sugerencia: véase* la Tabla 12.2.)

Catálisis

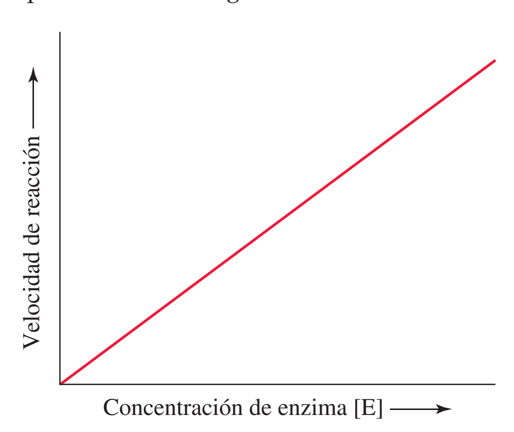
59. Las siguientes afirmaciones sobre catalizadores no se han formulado con el debido cuidado. ¿Qué pequeñas modificaciones introduciría en ellas?
(a) Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química sin participar en ella.
(b) La función de un catalizador es rebajar la energía de activación de una reacción química.

60. Para una reacción enzimática se obtuvieron los siguientes datos de concentraciones de sustrato, [S], frente al tiempo: $t = 0$ min, [S] = 1,00 M; 20 min, 0,90 M; 60 min, 0,70 M; 100 min, 0,50 M; 160 min, 0,20 M.¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a S en el intervalo de concentraciones estudiado?

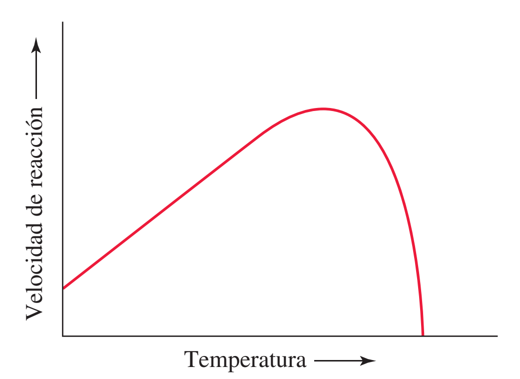
61. ¿Cuáles son las analogías y diferencias entre la actividad catalítica del metal platino y la de una enzima?

62. Algunas reacciones en fase gaseosa sobre un catalizador heterogéneo son de primer orden a presiones bajas y de orden cero a presiones altas. ¿Puede indicar un motivo para este comportamiento?

63. La siguiente representación muestra la dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la concentración de la enzima. ¿Cuáles son las condiciones de reacción necesarias para obtener este gráfico?



64. La siguiente representación muestra la dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la temperatura. Justifique la forma general de esta representación. ¿A qué temperatura cabe esperar que aparezca el máximo de la curva para las enzimas humanas?



Mecanismos de reacción

65. Hemos utilizado los términos *orden de una reacción* y *molecularidad de un proceso elemental*, es decir, unimolecular, bimolecular. ¿Qué relación hay, si es que existe alguna, entre ambos términos?

66. Según la teoría de colisiones, las reacciones químicas se producen mediante colisiones moleculares. Un proceso elemental unimolecular en un mecanismo de reacción consiste en la disociación de una *sola* molécula. Explique cómo pueden ser compatibles estas dos ideas.

67. Para la reacción: $2\ NO + 2\ H_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$, que es de segundo orden en [NO] y de primer orden en $[H_2]$, se ha propuesto un mecanismo de *tres etapas*. La primera, una etapa rápida, es el proceso elemental dado por la Ecuación (14.25). La tercera etapa, también rápida, es: $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$. Proponga un mecanismo completo de tres etapas y demuestre que está de acuerdo con el orden de reacción determinado experimentalmente.

68. Para la reacción entre el $H_2(g)$ y el $I_2(g)$ para dar HI(g) se ha propuesto un mecanismo consistente en una etapa rápida reversible en la que están implicados el $I_2(g)$ y el I(g), seguida de una etapa lenta. Proponga un mecanismo de dos etapas para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\ HI(g)$, reacción de primer orden en H_2 y de primer orden en I_2.

69. La ecuación de velocidad observada para la reacción $2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2\ NOCl$, es: velocidad de reacción = $k[NO]^2[Cl_2]$. Proponga un mecanismo en dos etapas para esta reacción consistente en una primera etapa rápida y reversible seguida de una segunda etapa lenta.

70. La ecuación de velocidad simplificada para la reacción $2\ O_3(g) \longrightarrow 3\ O_2(g)$, es:

$$\text{velocidad} = k = \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Proponga un mecanismo de dos etapas para esta reacción consistente en una primera etapa rápida y reversible seguida de una segunda etapa lenta.

71. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la formación de la doble hélice del ADN:

$$(S_1 + S_2) \rightleftharpoons (S_1{:}S_2)^* \quad \text{(rápida)}$$
$$(S_1{:}S_2)^* \longrightarrow S_1{:}S_2 \quad \text{(lenta)}$$

donde S_1 y S_2 representan las secuencias 1 y 2, y $(S_1{:}S_2)^*$ representa una hélice inestable. Escriba la expresión de la velocidad de reacción para la formación de la doble hélice.

72. Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la condensación de la propanona, $(CH_3)_2CO$:

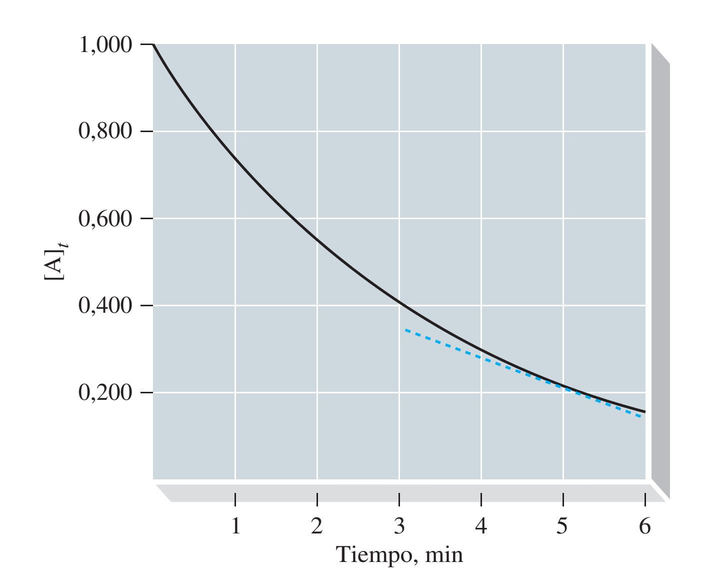
$$(CH_3)_2CO(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CH_3C(O)CH_2^-(aq) + H_2O(l)$$
$$CH_3C(O)CH_2^-(aq) + (CH_3)_2CO(aq) \longrightarrow \text{producto}$$

Utilice la aproximación del estado estacionario para determinar la velocidad de formación de producto.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

73. Suponga que la reacción del Ejemplo 14.8 es de primer orden con una constante de velocidad de 0,12 min^{-1}. Si se empieza con $[A]_0 = 1{,}00$ M, ¿se cruzará la curva de [A] frente a t de primer orden con la curva análoga de segundo orden transcurrido un tiempo t desde el inicio de la reacción? ¿Se cruzarán las dos curvas si $[A]_0 = 2{,}00$ M? En cada caso, si las curvas se cruzan, ¿a qué valor de t lo harán?

74. La siguiente representación muestra la $[A]_t$ en función del tiempo para la reacción A $\longrightarrow$ productos. Utilice los datos del gráfico para determinar: **(a)** el orden de la reacción; **(b)** la constante de velocidad; **(c)** la velocidad de la reacción a t = 3,5 min, haciendo uso de los resultados de los apartados (a) y (b); **(d)** la velocidad de la reacción a t = 5,0 min, a partir de la pendiente de la recta tangente; **(e)** la velocidad inicial de la reacción.



75. Exactamente 300 s después de haberse iniciado la descomposición del H_2O_2(aq) (reacción 14.3), se extrae una muestra de 5,00 mL y se valora inmediatamente con 37,1 mL de disolución 0,1000 M de $KMnO_4$. ¿Cuál es el valor de $[H_2O_2]$, 300 s después de haberse iniciado la reacción?

76. Utilice el método del Ejercicio 75 para determinar el volumen de $KMnO_4$ 0,1000 M que hace falta para valorar muestras de 5,00 mL de H_2O_2(aq) para cada uno de los datos de la Tabla 14.1. Represente estos volúmenes de $KMnO_4$(aq) en función del tiempo y demuestre que la velocidad de reacción a 1400 s obtenida a partir de este gráfico coincide con la que se obtiene a partir de la Figura 14.2.

77. La velocidad inicial de la reacción (14.3) resulta ser $1{,}7 \times 10^{-3}$ M s^{-1}. Suponga que esta velocidad se mantiene durante 2 minutos. Si se comienza a $t = 0$ con 175 mL de H_2O_2(aq) 1,55 M, ¿cuántos mililitros de O_2(g), medidos a 24 °C y 757 mmHg, se desprenden de la disolución durante el primer minuto de la reacción?

78. Hemos visto que las unidades de k dependen del orden total de una reacción. Deduzca una expresión general para las unidades de k de una reacción de cualquier orden total, basada en el orden de la reacción (o) y las unidades de concentración (M) y tiempo (s).

79. El ion hidróxido interviene en el mecanismo de la siguiente reacción, pero no se consume en la reacción neta.

$$OCl^- + I^- \xrightarrow{OH^-} OI^- + Cl^-$$

(a) A partir de los datos que se dan a continuación determine el orden de la reacción con respecto a OCl^-, I^- y OH^-.
(b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
(c) Escriba la ecuación de velocidad y determine el valor de la constante de velocidad, k.

$[OCl^-]$, M	$[I^-]$, M	$[OH^-]$, M	Velocidad de formación de OI^-, M s^{-1}
0,0040	0,0020	1,00	$4{,}8 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0040	1,00	$5{,}0 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	1,00	$2{,}4 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,50	$4{,}6 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,25	$9{,}4 \times 10^{-4}$

80. La vida media de la descomposición de primer orden de la nitroamida, $NH_2NO_2(aq) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(l)$, es 123 min a 15 °C. Si se dejan descomponer 165 mL de una disolución de NH_2NO_2 0,105 M, ¿cuánto tiempo debe transcurrir la reacción para obtener 50,0 mL de N_2O(g) recogido sobre agua a 15 °C y a una presión barométrica de 756 mmHg? (La presión de vapor del agua a 15 °C es 12,8 mmHg.)

81. La descomposición del óxido de etileno a 690 K se sigue midiendo la presión *total* del gas en función del tiempo. Los datos obtenidos son t = 10 min, P_{tot} = 139,14 mm Hg; 20 min, 151,67 mmHg; 40 min, 172,65 mmHg; 60 min, 189,15 mmHg; 100 min, 212,34 mmHg; 200 min, 238,66 mmHg; ∞, 249,88 mmHg. ¿Cuál es el orden de la reacción: $(CH_2)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$?

82. *Véase* el Ejemplo 14.7. Para la descomposición del peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) determine el tiempo en el que la presión *total* es 2100 mmHg.

83. A continuación se dan datos para la reacción $2\,A + B \longrightarrow$ productos. Establezca el orden de esta reacción con respecto a A y a B.

Expt. 1, [B] = 1,00 M		Expt. 2, [B] = 0,50 M	
Tiempo, min	[A], M	Tiempo, Min	[A], M
0	$1{,}000 \times 10^{-3}$	0	$1{,}000 \times 10^{-3}$
1	$0{,}951 \times 10^{-3}$	1	$0{,}975 \times 10^{-3}$
5	$0{,}779 \times 10^{-3}$	5	$0{,}883 \times 10^{-3}$
10	$0{,}607 \times 10^{-3}$	10	$0{,}779 \times 10^{-3}$
20	$0{,}368 \times 10^{-3}$	20	$0{,}607 \times 10^{-3}$

84. Demuestre que el mecanismo que se da a continuación es consistente con la ecuación de velocidad establecida para la reacción yoduro-hipoclorito en el Ejercicio 79.

Rápida: $OCl^- + H_2O \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$

Lenta: $I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$

Rápida: $HOI + OH^- \underset{k_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O + OI^-$

85. En la hidrogenación de un compuesto que tiene un enlace triple carbono-carbono hay dos productos posibles, como en la reacción

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow$$

(I): CH_3 y CH_3 en el mismo lado del doble enlace C=C, H y H en el otro — o — (II): CH_3 y H arriba, H y CH_3 abajo del doble enlace C=C

La cantidad de ambos productos puede controlarse utilizando el catalizador adecuado. El catalizador Lindlar es un catalizador *heterogéneo* que permite obtener solo uno de estos productos. ¿Qué producto, el I o el II, cree que se obtendrá y por qué? Haga un esquema ilustrando cómo puede ocurrir la reacción.

86. Deduzca un posible mecanismo para la reacción en disolución acuosa, $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2\,Hg^{2+} + Tl^{+}$; cuya ecuación de velocidad experimental es: velocidad = $k[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]/[Hg^{2+}]$

87. Para la reacción entre el cloro y el cloroformo se ha propuesto el siguiente mecanismo de tres etapas.

(1) $Cl_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Cl(g)$

(2) $Cl(g) + CHCl_3(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + CCl_3(g)$

(3) $CCl_3(g) + Cl(g) \xrightarrow{k_3} CCl_4(g)$

Los valores numéricos de las constantes de velocidad de estas tres etapas son $k_1 = 4{,}8 \times 10^3$; $k_{-1} = 3{,}6 \times 10^3$; $k_2 = 1{,}3 \times 10^{-2}$; $k_3 = 2{,}7 \times 10^2$. Deduzca la ecuación de velocidad y el valor de k para la reacción global.

88. Deduzca la ecuación integrada de velocidad y la expresión de la vida media para la reacción A $\longrightarrow$ productos, cuando la reacción es de tercer orden.

89. La reacción A + B $\longrightarrow$ productos, es de primer orden en A, primer orden en B y segundo orden total. Considere que las concentraciones iniciales de los reactivos son $[A]_0$ y $[B]_0$ y que x representa la disminución de estas concentraciones para un tiempo t, es decir, $[A]_t = [A]_0 - x$ y $[B]_t = [B]_0 - x$. Demuestre que la ecuación integrada de velocidad puede expresarse como,

$$\ln\frac{[A]_0 \times [B]_t}{[B]_0 \times [A]_t} = ([B]_0 - [A]_0) \times kt$$

90. Se ha estudiado la velocidad de la reacción

$$2\,CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + C(s)$$

inyectando CO(g) en la vasija de reacción y midiendo la presión total a volumen constante.

P_{total} (Torr)	Tiempo (s)
250	0
238	398
224	1002
210	1801

¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

91. La cinética de la descomposición de la fosfina,

$$4\,PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,H_2(g)$$

se estudió a 950 K inyectando $PH_3(g)$ en la vasija de reacción y midiendo la presión total a volumen constante.

P_{total} (Torr)	Tiempo (s)
100	0
150	40
167	80
172	120

¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

92. La velocidad de una reacción catalizada por una enzima puede disminuir debido a la presencia de un inhibidor (I) que reacciona con la enzima según un proceso de equilibrio rápido.

$$E + I \rightleftharpoons EI$$

Añada esta etapa al mecanismo de la catálisis enzimática descrito en la Sección 14.11 y determine el efecto de la adición de una concentración $[I_0]$ en la velocidad de una reacción catalizada por una enzima.

93. Obtenga una expresión para $1/V$ tomando los inversos de ambos miembros de la Ecuación (14.36). En base a la ecuación resultante, proponga un método para determinar la constante de Michaelis-Menten K_M y el valor de k_2.

94. Se desea examinar el siguiente mecanismo para la oxidación del HBr.

$$HBr + O_2 \xrightarrow{k_1} HOOBr$$
$$HOOBr + HBr \xrightarrow{k_2} 2\,HOBr$$
$$HOBr + HBr \xrightarrow{k_3} H_2O + Br_2$$

Se encuentra que la velocidad es de primer orden con respecto a HBr y con respecto a O_2. No se puede detectar HOBr entre los productos.

(a) si el mecanismo propuesto es correcto, ¿cuál debe ser la etapa determinante de velocidad?

(b) ¿Puede comprobarse el mecanismo a partir de estas observaciones?

(c) ¿Puede desecharse el mecanismo a partir de estas observaciones?

95. La descomposición del óxido nítrico se produce a través de dos reacciones paralelas:

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad k_1 = 25{,}7\ s^{-1}$$

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2O(g) + \frac{1}{4}O_2(g) \qquad k_2 = 18{,}2\ s^{-1}$$

(a) ¿Cuál es el orden de reacción para estas reacciones?

(b) ¿Qué reacción es más lenta?

(c) Si la concentración inicial de NO(g) es 2,0 M, ¿cuál es la concentración de $N_2(g)$ después de 0,1 segundos?

(d) Si la concentración inicial de NO(g) es 4,0 M, ¿cuál es la concentración de $N_2O(g)$ después de 0,025 segundos?

Problemas de seminario

96. El cloruro de bencenodiazonio se descompone en agua según una reacción de primer orden, dando $N_2(g)$ como producto.

$$C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5Cl + N_2(g)$$

La reacción puede seguirse midiendo el volumen de $N_2(g)$ en función del tiempo. Para la descomposición de una disolución 0,071 M a 50 °C, se obtuvieron los datos de la tabla, donde $t = \infty$ corresponde a la reacción completa.

Tiempo, min	N_2(g), mL	Tiempo, min	N_2(g), mL
0	0	18	41,3
3	10,8	21	44,3
6	19,3	24	46,5
9	26,3	27	48,4
12	32,4	30	50,4
15	37,3	∞	58,3

(a) Presente la información suministrada en forma de tabla con una columna para el tiempo y otra para $[C_6H_5N_2Cl]$.
(b) Construya una tabla similar a la Tabla 14.2, en la que el intervalo de tiempo sea $\Delta t = 3$ min.
(c) Construya gráficos similares a los de la Figura 14.2 mostrando la formación de N_2(g) y la desaparición de $C_6H_5N_2Cl$ en función del tiempo.
(d) A partir del gráfico del apartado (c), determine la velocidad de reacción a $t = 21$ min y compare este resultado con el valor bibliográfico de $1,1 \times 10^{-3}$ M min^{-1}.
(e) Determine la velocidad inicial de la reacción.
(f) Escriba la ecuación de velocidad para la descomposición de primer orden del $C_6H_5N_2Cl$ y estime el valor de k basándose en la velocidad determinada en los apartados (d) y (e).
(g) Determine $t_{1/2}$ para la reacción a partir de la representación de los datos de velocidad y el cálculo que sea preciso.
(h) ¿Qué tiempo es necesario para descomponer las tres cuartas partes de la muestra?
(i) Represente ln $[C_6H_5N_2Cl]$ frente al tiempo y demuestre que la reacción es, sin lugar a dudas, de primer orden.
(j) Determine k a partir de la pendiente del gráfico del apartado (i).

97. Nuestro objetivo es estudiar la cinética de la reacción entre los iones peroxodisulfato y yoduro.

(a) $S_2O_8^{2-}(aq) + 3\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$

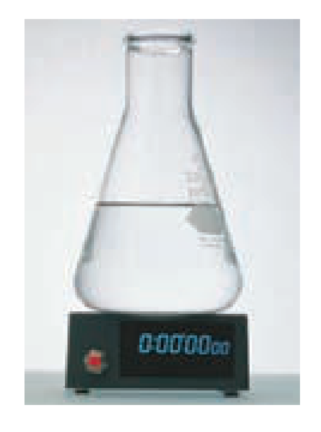
El ion I_3^- que se forma en la reacción (a) es realmente un complejo del yodo, I_2 y el ion yoduro, I^-. El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, también presente en la mezcla de reacción, reacciona con el I_3^- tan pronto como se forma.

(b) $2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 3\,I^-(aq)$

Cuando todo el ion tiosulfato presente inicialmente se ha consumido según la reacción (b), tiene lugar una tercera reacción entre I_3^-(aq) y el almidón, que también está presente en la mezcla de reacción.

(c) I_3^-(aq) + almidón $\longrightarrow$ complejo azul

La velocidad de la reacción (a) es inversamente proporcional al tiempo necesario para que aparezca el color azul del complejo yodo-almidón. Es decir, cuanto más rápido transcurre la reacción (a), más rápido se consume el ion tiosulfato en la reacción (b) y más pronto aparece el color azul en la reacción (c). Una de las fotografías muestra la disolución incolora inicial y un cronómetro electrónico ajustado a $t = 0$; la otra fotografía muestra la aparición inicial del complejo azul, transcurridos 49,89 s. Las Tablas I y II proporcionan datos obtenidos en este estudio por estudiantes.



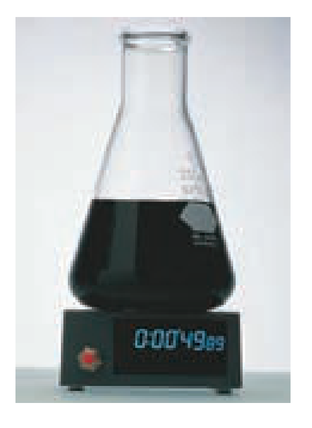


TABLA I

Condiciones de reacción a 24 °C: se mezclan 25,0 mL del $(NH_4)_2S_2O_8$(aq) indicado en la tabla, 25,0 mL del IK(aq) indicado en la tabla, 10,00 mL de $Na_2S_2O_3$(aq) 0,010 M y 5,0 mL de disolución de almidón. El tiempo corresponde a la aparición inicial del complejo yodo-almidón.

	Concentraciones iniciales, M		
Experimento	$(NH_4)_2S_2O_8$	KI	Tiempo, s
1	0,20	0,20	21
2	0,10	0,20	42
3	0,050	0,20	81
4	0,20	0,10	42
5	0,20	0,050	79

TABLA II

Condiciones de reacción: las que se dan en la Tabla I para el experimento 4, pero a las temperaturas indicadas.

Experimento	Temperatura, °C	Tiempo, s
6	3	189
7	13	88
8	24	42
9	33	21

(a) Utilice los datos de la Tabla I para establecer el orden de reacción (a) con respecto a $S_2O_8^{2-}$ y a I^-. ¿Cuál es el orden total? (*Sugerencia:* ¿cuál es la relación entre los tiempos necesarios para que aparezca el complejo azul y las verdaderas velocidades de reacción?)
(b) Calcule la velocidad inicial de reacción en el experimento 1, expresado en M s^{-1}. (*Sugerencia:* debe tenerse en cuenta la dilución producida cuando se mezclan varias disoluciones, así como la estequiometría de la reacción indicada por las Ecuaciones (a), (b) y (c).)
(c) Calcule el valor de la constante de velocidad, k, basándose en los experimentos 1 y 2.
(d) Calcule la constante de velocidad, k, para las cuatro temperaturas de la Tabla II.
(e) Determine la energía de activación, E_a, de la reacción ion peroxodisulfato-ion yoduro.
(f) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción (a). La primera etapa es lenta y las otras son rápidas.

$$I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow IS_2O_8^{3-}$$
$$IS_2O_8^{3-} \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + I^+$$
$$I^+ + I^- \longrightarrow I_2$$
$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

Demuestre que este mecanismo es consistente tanto con la estequiometría como con la ecuación de velocidad (a). Explique por qué es razonable esperar que la primera etapa de este mecanismo sea más lenta que las demás.

Ejercicios de autoevaluación

98. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** $[A]_0$; **(b)** k; **(c)** $t_{1/2}$; **(d)** reacción de orden cero; **(e)** catalizador.

99. Describa brevemente cada una de las siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** método de las velocidades iniciales; **(b)** complejo activado; **(c)** mecanismo de reacción; **(d)** catálisis heterogénea; **(e)** etapa determinante de la velocidad.

100. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** reacciones de primer y segundo orden; **(b)** ecuación de velocidad y ecuación integrada de velocidad; **(c)** energía de activación y entalpía de reacción; **(d)** proceso elemental y reacción neta **(e)** enzima y sustrato.

101. La ecuación de velocidad para la reacción $2\,A + B \longrightarrow C$, es velocidad $= k[A][B]$. Para esta reacción se puede concluir que: **(a)** las unidades de k son s^{-1}; **(b)** $t_{1/2}$ es constante; **(c)** el valor de k es independiente de los valores de [A] y [B]; **(d)** la velocidad de formación de C es dos veces la velocidad de desaparición de A.

102. Una reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, tiene una vida media de 75 s, de lo que se pueden deducir dos conclusiones. ¿Cuál de las siguientes proposiciones son esas dos? **(a)** La reacción transcurre por completo en 150 s; **(b)** la cantidad de A que queda después de 150 s es la mitad de la que queda después de 75 s; **(c)** se consume la misma cantidad de A por cada 75 s transcurridos de reacción; **(d)** se consume una cuarta parte de la cantidad original de A en los primeros 37,5 s de la reacción; **(e)** si la cantidad inicial de A se duplica en 75 s se consume el doble de A; **(f)** la cantidad de A que se consume en 150 s es el doble de la que se consume en 75 s.

103. Una reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, tiene una vida media de 13,9 s. La velocidad a la que se produce esta reación cuando [A] = 0,40 M es: **(a)** 0,020 mol L^{-1} min^{-1}; **(b)** $5{,}0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} min^{-1}; **(c)** 8,0 mol L^{-1} min^{-1}; **(d)** 0,125 mol L^{-1} min^{-1}.

104. La reacción $A \longrightarrow$ productos, es de segundo orden en A. La velocidad inicial de descomposición de A cuando $[A]_0$ = 0,50 M es: **(a)** la misma que para cualquier otro valor de $[A]_0$; **(b)** la mitad del valor que tiene cuando $[A]_0$ = 1,00 M; **(c)** cinco veces el valor que tiene cuando $[A]_0$ = 1,00 M; **(d)** cuatro veces el valor que tiene cuando $[A]_0$ = 0,25 M.

105. La velocidad de una reacción química generalmente aumenta mucho, incluso con pequeños incrementos de temperatura, debido al aumento de: **(a)** la frecuencia de colisión; **(b)** la fracción de moléculas de reactivo con energía cinética muy alta; **(c)** la energía de activación; **(d)** la energía cinética media de las moléculas de reactivo.

106. Para la reacción $A + B \longrightarrow 2\,C$, que es un proceso elemental bimolecular, **(a)** $t_{1/2} = 0{,}693/k$; **(b)** velocidad de aparición de C = − velocidad de desaparición de A; **(c)** velocidad de reacción $= k[A][B]$; **(d)** $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$.

107. En la descomposición de primer orden de la sustancia A, se han obtenido los siguientes datos de concentración a los tiempos indicados: t = 0 s, [A] = 0,88 M; t = 50 s, [A] = 0,62 M; t = 100 s, [A] = 0,44 M; t = 150 s, [A] = 0,31 M. Calcule la velocidad instantánea de descomposición a t = 100 s.

108. Una reacción se realiza al 50 por ciento en 30,0 min. ¿Cuánto tiempo tardará en realizarse al 75 por ciento, si es **(a)** de primer orden; **(b)** de segundo orden?

109. Un estudio cinético de la reacción $A \longrightarrow$ productos, proporcionó los siguientes datos: t = 0 s, [A] = 2,00 M; 500 s, 1,00 M; 1500 s, 0,50 M; 3500 s, 0,25 M. Determine el orden de esta reacción *sin llevar a cabo cálculos detallados* e indique el razonamiento utilizado.

110. Para la reacción $A \longrightarrow$ productos, se han obtenido los siguientes datos:

Experimento 1		Experimento 2	
[A] = 1,204 M	t = 0 min	[A] = 2,408 M	t = 0 min
[A] = 1,180 M	t = 1,0 min	[A] = ?	t = 1,0 min
[A] = 0,602 M	t = 35 min	[A] = ?	t = 30 min

(a) Determine la velocidad inicial de reacción en el experimento 1.
(b) Si la reacción es de segundo orden, ¿cuál será [A] a t = 1,0 min, en el experimento 2?
(c) Si la reacción es de primer orden, ¿cuál será [A] a 30 min, en el experimento 2?

111. Para la reacción $A + 2\,B \longrightarrow C + D$, la ecuación de velocidad es: velocidad de reacción $= k[A][B]$.
(a) Demuestre que el siguiente mecanismo es consistente con la estequiometría de la reacción total y con la ecuación de velocidad.

$$A + B \longrightarrow I \quad \text{(lenta)}$$
$$I + B \longrightarrow C + D \quad \text{(rápida)}$$

(b) Demuestre que el siguiente mecanismo es consistente con la estequiometría de la reacción total pero *no* con la ecuación de velocidad.

$$2\,B \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_2 \quad \text{(rápida)}$$
$$A + B_2 \xrightarrow{k_2} C + D \quad \text{(lenta)}$$

112. Si la representación de la concentración del reactivo frente al tiempo no es lineal, pero las concentraciones se reducen al 50 por ciento cada 10 segundos, el orden de la reacción es: **(a)** orden cero; **(b)** primer orden; **(c)** segundo orden; **(d)** tercer orden.

113. Si la representación de la concentración del reactivo frente al tiempo es lineal, el orden de la reacción es: **(a)** orden cero; **(b)** primer orden; **(c)** segundo orden; **(d)** tercer orden.

114. Para una reacción dada, al doblar la temperatura, la velocidad de reacción se multiplica por: **(a)** 2; **(b)** 0,61; **(c)** 2,7; **(d)** 1,6.

115. Un ejemplo de reacción de orden cero es la descomposición del amoníaco sobre hilo de platino caliente, $2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$. Si la concentración de amoníaco se duplica, la velocidad de reacción se: **(a)** hace cero; **(b)** duplica; **(c)** mantiene constante; **(d)** crece exponencialmente.

116. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual para mostrar los conceptos de las Secciones 14.8 y 14.9.

15

Principios del equilibrio químico

Durante el relámpago, se produce una reacción natural muy importante: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. Esta reacción es reversible pero normalmente, la reacción directa no ocurre de modo apreciable, salvo a las altas temperaturas que se producen en el relámpago. En el equilibrio a alta temperatura tiene lugar una conversión de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ en $NO(g)$ que es medible. En este capítulo se estudia el equilibrio en una reacción reversible y los factores que le afectan.

CONTENIDO

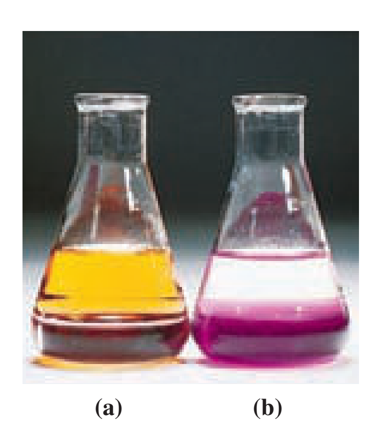
Hasta este momento se ha centrado la atención en las reacciones que transcurren por completo y en los conceptos de estequiometría que nos permiten calcular los resultados de estas reacciones. En ocasiones nos hemos referido a las situaciones que implican una reacción directa y otra inversa, las *reacciones reversibles*. En este capítulo se examinarán estas reacciones de manera sistemática y detallada.

Se resaltarán las condiciones del equilibrio alcanzado cuando las reacciones directa e inversa transcurren a la misma velocidad. La principal herramienta para el estudio del equilibrio será la constante de equilibrio. Se introducirán en primer lugar algunas relaciones clave de las constantes de equilibrio, después se harán predicciones cualitativas sobre las condiciones de equilibrio y finalmente se harán varios cálculos de equilibrios. Como se verá a lo largo de este texto, las condiciones de equilibrio juegan un papel importante en muchos fenómenos naturales e influyen en los métodos de obtención de muchos productos químicos importantes en la industria.

15.1 Equilibrio dinámico

Empezaremos describiendo tres fenómenos físicos sencillos y un fenómeno químico que nos ayudarán a hacernos una idea de lo que sucede en un sistema en **equilibrio**: dos procesos opuestos que tienen lugar a velocidades iguales.

1. Cuando un líquido se evapora en un recipiente cerrado, después de un cierto tiempo, las moléculas de vapor se condensan a líquido a la misma velocidad a la que se evaporan las moléculas de líquido. Aunque las moléculas continúan pasando de líquido a vapor y viceversa (un proceso *dinámico*), la presión ejercida por el vapor permanece constante con el tiempo. *La presión de vapor de un líquido es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*
2. Cuando un soluto se disuelve en un disolvente, después de un cierto tiempo la velocidad de disolución se iguala exactamente con la velocidad a la que cristaliza el soluto disuelto, es decir, la disolución se satura. Aunque las partículas de soluto continuan pasando de la disolución saturada al soluto sin disolver y viceversa, la concentración del soluto disuelto permanece constante. *La solubilidad de un soluto es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*
3. Cuando una disolución acuosa de yodo, I_2, se agita con tetracloruro de carbono puro, $CCl_4(l)$, las moléculas de I_2 se mueven introduciéndose en la capa de CCl_4. Según va aumentando la concentración de I_2 en el CCl_4, la velocidad de retorno del I_2 a la capa de agua va haciéndose importante. Cuando las moléculas de I_2 pasan de uno a otro líquido a la misma velocidad en ambos sentidos, situación de equilibrio dinámico, la concentración de I_2 en ambas capas permanece constante. En este momento el valor de la concentración de I_2 en CCl_4 es aproximadamente 85 veces mayor que en el agua (*véase* la Figura 15.1). La razón de las concentraciones de un soluto en dos disolventes inmiscibles se llama coeficiente de distribución. *El coeficiente de distribución de un soluto entre dos disolventes inmiscibles es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*
4. Cuando se calienta el pentacloruro de fósforo, se descompone en los gases, tricloruro de fósforo y cloro: $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Considere una muestra de $PCl_5(g)$ que inicialmente ejerce una presión de 1,0 atm en un recipiente cerrado a 250 °C. La presión del gas en el recipiente primero aumenta rápidamente y después, sigue aumentando más lentamente, hasta que alcanza un máximo, con una presión de 1,7 atm y ya no cambia más. Como se producen dos moles de gas por cada mol de $PCl_5(g)$ descompuesto, si la reacción llegase a completarse la presión debería se de 2,0 atm. Concluimos que *la descomposición del* $PCl_5(g)$ *es una reacción reversible que alcanza el estado de equilibrio.*



▲ FIGURA 15.1
Equilibrio dinámico en un proceso físico
(a) disolución acuosa saturada de I_2 (capa superior de color marrón amarillento) en contacto con $CCl_4(l)$ (capa inferior incolora). **(b)** las moléculas de I_2 se distribuyen entre el H_2O y el CCl_4. Cuando se alcanza el equilibrio, el valor de $[I_2]$ en el CCl_4 (capa inferior violeta) es aproximadamente 85 veces mayor que en el agua (capa superior incolora).

Las propiedades descritas en las tres situaciones primeras, presión de vapor, solubilidad y coeficiente de distribución, son ejemplos de equilibrio físico. La cuarta es un ejemplo de equilibrio químico. Las cuatro se describen a traves de la magnitud general conocida como *constante de equilibrio*, que se estudia en la siguiente sección.

15.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Establezca para cada caso si se trata de un equilibrio físico o químico:
(a) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$;
(b) $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$;
(c) $Fe(s) + 4H_2O(l) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$.

15.2 Expresión de la constante de equilibrio

La reacción de oxidación-reducción del cobre (II) y el estaño (II) en disolución acuosa es una reacción reversible, lo que significa que al mismo tiempo que se forma el cobre (I) y el estaño (IV),

$$2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \quad \textbf{(15.1)}$$

Los iones cobre (I) y estaño (IV) se están consumiendo para formar cobre (II) y estaño (II):

$$2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \qquad \textbf{(15.2)}$$

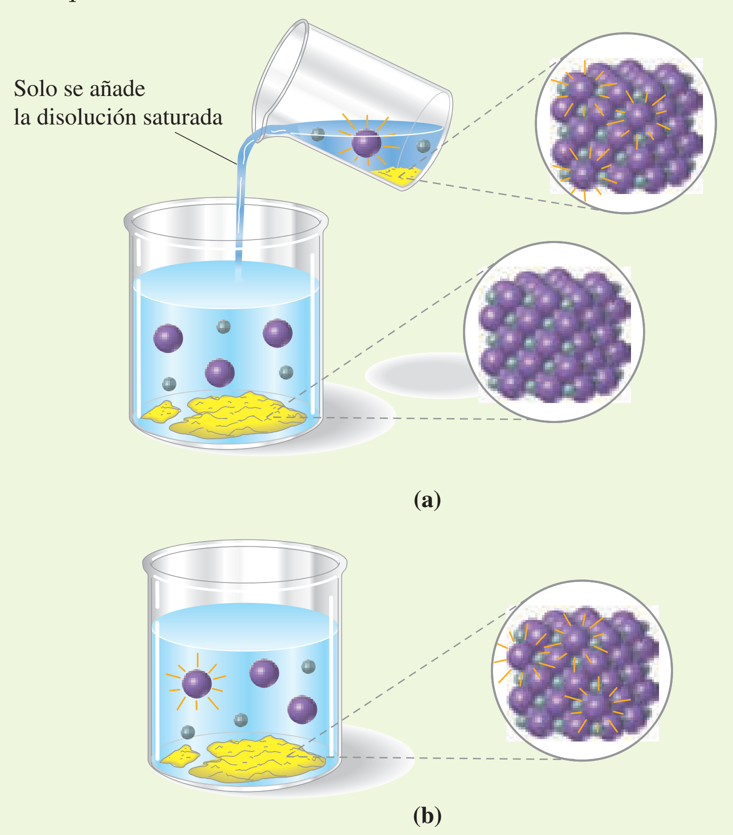
15.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se sabe si un equilibrio es dinámico?, es decir, ¿cómo se sabe si después de alcanzarse el equilibrio continúan las reacciones directa e inversa?

Suponga que tenemos una mezcla en equilibrio de AgI(s) y su disolución acuosa saturada.

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$$

Como se ilustra en la Figura 15.2, a continuación añadamos a esta mezcla un poco de disolución saturada de AgI preparada con AgI conteniendo yodo-131 radiactivo en forma de ion yoduro. Si los procesos directo e inverso se detuviesen al alcanzarse el equilibrio, la radiactividad estaría confinada en la disolución. Sin embargo, lo que se encuentra es que aparece radioactividad en el sólido en contacto con la disolución saturada. Con el transcurso del tiempo estas zonas radiactivas «calientes» se distribuyen a través de la disolución y del sólido no disuelto. La única manera de justificar esto es que la disolución del soluto sólido y su cristalización de la disolución saturada continúen indefinidamente. La situación de equilibrio es *dinámica*.



▲ FIGURA 15.2
Ilustración del equilibrio dinámico
(a) Se añade una disolución saturada de AgI radiactivo a una disolución saturada de AgI. **(b)** Los iones yoduro radiactivos se distribuyen a través de la disolución y del sólido AgI, poniendo de manifiesto que el equilibrio es dinámico.

► El estado de equilibrio se puede obtener partiendo de cualquier combinación de reactivos y productos.

TABLA 15.1 Tres aproximaciones al equilibrio en la reacción[a]
$2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq)$

	$Cu^{2+}(aq)$	$Sn^{2+}(aq)$	$Cu^{+}(aq)$	$Sn^{4+}(aq)$
Experimento 1				
Cantidades iniciales, mol	0,100	0,100	0,000	0,000
Cantidades de equilibrio, mol	0,0360	0,0680	0,0640	0,0320
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0360	0,0680	0,0640	0,0320
Experimento 2				
Cantidades iniciales, mol	0,000	0,000	0,100	0,100
Cantidades de equilibrio, mol	0,0567	0,0283	0,0433	0,0717
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0567	0,0283	0,0433	0,0717
Experimento 3				
Cantidades iniciales, mol	0,100	0,100	0,100	0,100
Cantidades de equilibrio, mol	0,0922	0,0961	0,1078	0,1039
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0922	0,0961	0,1078	0,1039

Las concentraciones impresas en azul se utilizan en los cálculos de la Tabla 15.2.
[a] Reacción llevada a cabo en un matraz de 1,00 L de solución a 298 K.

► Las velocidades de reacción (directa e inversa) dependen de la concentración de sus reactivos.

Inicialmente solo tiene lugar la reacción directa (15.1), pero tan pronto como se forma algo de Cu^{+} y Sn^{4+}, comienza la reacción inversa (15.2). Al pasar el tiempo la reacción directa disminuye su velocidad porque disminuyen las concentraciones de Cu^{2+} y Sn^{2+}. La reacción inversa aumenta su velocidad al acumularse cada vez más Cu^{+} y Sn^{4+}. Llega un momento en que las reacciones directa e inversa transcurren a la misma velocidad y la mezcla de reacción alcanza una situación de equilibrio dinámico que puede representarse mediante una flecha doble $\rightleftharpoons$.

$$2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \tag{15.3}$$

Una consecuencia de la situación de equilibrio es que las cantidades de reactivos y productos permanecen constantes con el tiempo. Sin embargo, estas cantidades de equilibrio dependen de las cantidades de reactivos y productos presentes inicialmente. Para ilustrar este punto, en la Tabla 15.1 se dan datos para tres experimentos hipotéticos. Los tres experimentos se llevan a cabo en un matraz de 1,00 L a 298 K. En el primer experimento solo están presentes inicialmente $Cu^{2+}(aq)$ y $Sn^{2+}(aq)$; en el segundo solo $Cu^{+}(aq)$ y $Sn^{4+}(aq)$ y en el tercero, $Cu^{2+}(aq)$, $Sn^{2+}(aq)$, $Cu^{+}(aq)$ y $Sn^{4+}(aq)$. Los datos de la Tabla 15.1 se representan en la Figura 15.3 y a partir de los gráficos puede verse que

- en ninguno de los casos se consume por completo ninguna de las especies reaccionantes.
- las cantidades de equilibrio de los reactivos y productos en estos tres casos parecen no tener nada en común.

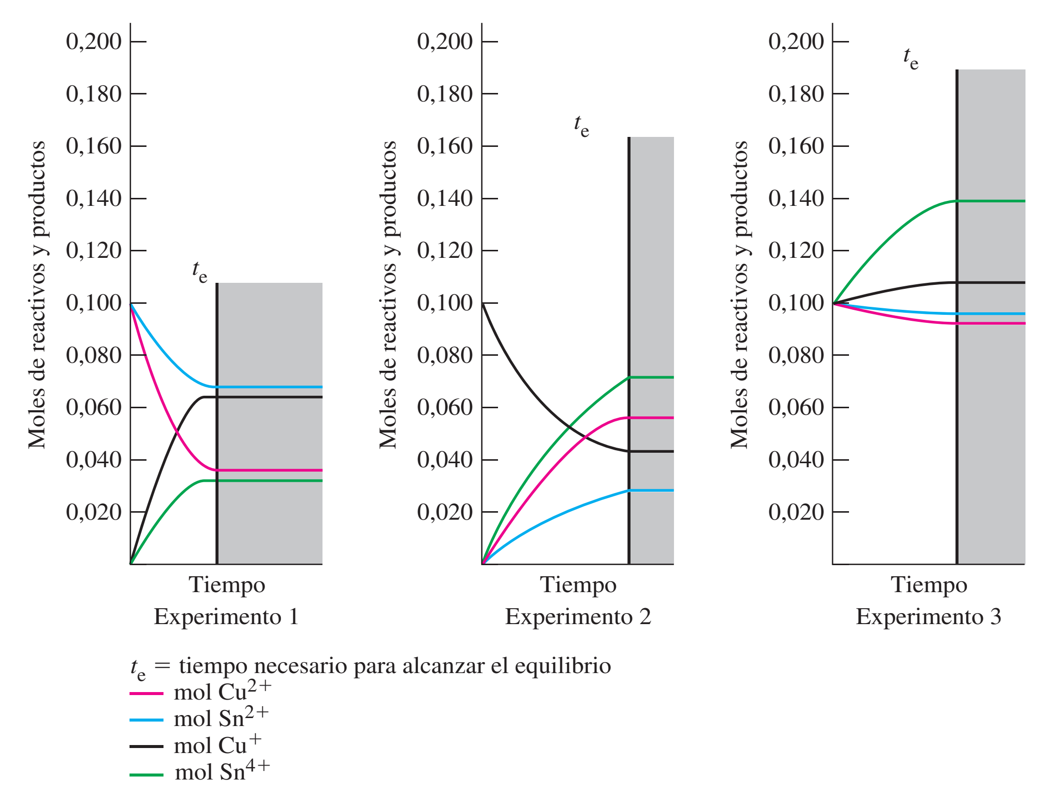
Aunque no es obvio a partir de una inspección superficial de los datos, una determinada razón de las concentraciones de equilibrio de los productos y reactivos tiene un valor constante, independiente de cómo se haya alcanzado el equilibrio. Esta razón, que tiene un papel central en el estudio del equilibrio químico, puede deducirse teóricamente basándose en conceptos que se introducirán más adelante, pero también puede establecerse por tanteo. En la Tabla 15.2 se indican tres intentos razonables de formular la razón deseada para la reacción (15.3) y se señala qué razón es adecuada.

Para la reacción de oxidación-reducción del cobre y el estaño, la razón de las concentraciones de equilibrio mostrada en la siguiente ecuación tiene un valor constante de 1,48 a 300 K.

► La representación de la expresión de equilibrio en función de las concentraciones es válida solamente a bajas concentraciones, normalmente menos de algún mol por litro.

$$K = \frac{[Cu^{+}]_{eq}^{2}[Sn^{4+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}^{2}[Sn^{2+}]_{eq}} = 1{,}48 \tag{15.4}$$

Esta razón se denomina **expresión de la constante de equilibrio** y su valor numérico es la **constante de equilibrio**.



▲ FIGURA 15.3
Tres aproximaciones al equilibrio en la reacción

$$2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq)$$

Las cantidades iniciales y de equilibrio de estos tres casos se dan en la Tabla 15.1. t_e = tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

La constante de equilibrio y las actividades

Hemos descubierto que la expresión de la constante de equilibrio se escribe como el cociente del producto de concentraciones de los productos dividido por el de los reactivos. G. N. Lewis* propuso otra forma más acertada, de representar la expresión constante de un equilibrio que utiliza las actividades de los reactivos y productos. La **actividad** es un concepto termodinámico que veremos de nuevo en el Capítulo 19.

◀ *Equilibrio* significa velocidades iguales para la reacción directa e inversa, pero *no* iguales concentraciones de reactivos y productos.

TABLA 15.2

Exp.	Prueba 1: $\frac{[Cu^{+}][Sn^{4+}]}{[Cu^{2+}][Sn^{2+}]}$	Prueba 2: $\frac{(2 \times [Cu^{+}])[Sn^{4+}]}{(2 \times [Cu^{2+}])[Sn^{2+}]}$	Prueba 3: $\frac{[Cu^{+}]^2[Sn^{4+}]}{[Cu^{2+}]^2[Sn^{2+}]}$
1	$\frac{0{,}0640 \times 0{,}0320}{0{,}0360 \times 0{,}0680} = 0{,}837$	$\frac{(2 \times 0{,}0640) \times 0{,}0320}{(2 \times 0{,}0360) \times 0{,}0680} = 0{,}837$	$\frac{0{,}0640^2 \times 0{,}0320}{0{,}0360^2 \times 0{,}0680} = 1{,}49$
2	$\frac{0{,}0433 \times 0{,}0717}{0{,}0567 \times 0{,}0283} = 1{,}93$	$\frac{(2 \times 0{,}0433) \times 0{,}0717}{(2 \times 0{,}0567) \times 0{,}0283} = 1{,}93$	$\frac{0{,}0433^2 \times 0{,}0717}{0{,}0567^2 \times 0{,}0283} = 1{,}48$
3	$\frac{0{,}1078 \times 0{,}1039}{0{,}0922 \times 0{,}0961} = 1{,}26$	$\frac{(2 \times 0{,}1078) \times 0{,}1039}{(2 \times 0{,}0922) \times 0{,}0961} = 1{,}26$	$\frac{0{,}1078^2 \times 0{,}1039}{0{,}0922^2 \times 0{,}0961} = 1{,}48$

Los datos de concentraciones de equilibrio son de la Tabla 15.1. En la prueba 1 la concentración de equilibrio del Cu^{+} y del Sn^{2+} se sitúan en el numerador y el producto de las concentraciones de equilibrio del Cu^{2+} y del Sn^{4+} en el denominador. En la prueba 2 se multiplican las concentraciones por sus coeficientes estequiométricos. En la prueba 3 se elevan las concentraciones a una potencia igual a su respectivo coeficiente estequiométrico. En esta prueba se obtiene el mismo valor para los tres experimentos. Este valor es la constante de equilibrio *K*.

* G. N. Lewis y M. Randall, *Thermodynamics*. McGraw-Hill, Nueva York, 1923.

▶ Debido a las interacciones entre las partículas, la concentración «efectiva» o «activa» (actividad) de una sustancia es normalmente diferente de la concentración estequiométrica (*véase* la página 587). El coeficiente de actividad, γ, tiene en cuenta el efecto de las interacciones entre las partículas.

Aquí, resumiremos solamente unos puntos importantes. Para una sustancia en disolución, la actividad es igual a la relación adimensional $\gamma[X]/c°$, donde γ es el *coeficiente de actividad*, [X] representa la concentración y $c°$ es la concentración escogida como estado de referencia. La elección habitual para una sustancia en disolución es la de 1 mol por litro (1 mol/L^{-1}). Para gases, la actividad es igual a la relación adimensional $\gamma P/P°$, donde P es la presión parcial del gas particular y $P°$ es la presión parcial en el estado de referencia; la elección habitual es $P° = 1$ bar (casi igual a 1 atm). A los sólidos puros y a los líquidos puros se les asigna la actividad 1.

¿Por qué las constantes de equilibrio se basan en actividades? Cuando los gases no cumplen la ecuación del gas ideal (Sección 6.9) o las disoluciones se apartan del comportamiento ideal (Sección 13.3), los valores de la constante de equilibrio pueden variar con la concentración total o la presión. Este problema se elimina utilizando las actividades. Como se ha estudiado en la Sección 13.9, las actividades son concentraciones «efectivas» o «activas». En este texto, supondremos como norma general que los sistemas son ideales, y que las actividades pueden ser reemplazadas por el valor numérico de las concentraciones o presiones parciales. Más adelante en este texto, se establecerá la relación entre el equilibrio y las magnitudes termodinámicas.

Consideremos la expresión (15.4), esta vez usando actividades. Reemplazaremos la Ecuación (15.4) por la siguiente expresión:

$$K = \frac{a^2_{Cu^+}a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Cu^{2+}}a_{Sn^{2+}}} = 1{,}48 \qquad \textbf{(15.5)}$$

Para establecer la relación entre la constante de equilibrio expresada en función de las actividades y la correspondiente expresión con concentraciones, empezaremos escribiendo la actividad de cada especie, utilizando el símbolo [ ] para la concentración de equilibrio y $c°$ para la concentración en el estado de referencia.

$$a_{Cu^+} = \frac{\gamma_{Cu^+}[Cu^+]}{c°}; \qquad a_{Sn^{4+}} = \frac{\gamma_{Sn^{4+}}[Sn^{4+}]}{c°}$$

$$a_{Cu^{2+}} = \frac{\gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]}{c°}; \qquad a_{Sn^{2+}} = \frac{\gamma_{Sn^{2+}}[Sn^{2+}]}{c°}$$

Ahora adoptamos el valor $c° = 1$ mol L^{-1}, y sustituimos estas expresiones en la expresión (15.5), obteniéndose:

▶ Los coeficientes de actividad de los iones no serán igual a 1 porque las interacciones entre iones son muy importantes, incluso a concentraciones bajas.

$$K = \frac{\left(\dfrac{\gamma_{Cu^+}[Cu^+]_{eq}}{c°}\right)^2 \dfrac{\gamma_{Sn^{4+}}[Sn^{4+}]_{eq}}{c°}}{\left(\dfrac{\gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}]_{eq}}{c°}\right)^2 \dfrac{\gamma_{Sn^{2+}}[Sn^{2+}]_{eq}}{c°}} \approx \frac{[Cu^+]^2_{eq}[Sn^{4+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]^2_{eq}[Sn^{2+}]_{eq}} = 1{,}48 \qquad \textbf{(15.6)}$$

Al escribir la expresión (15.6) se introduce la aproximación siguiente: los valores de todos los γ son iguales a 1. Esto es equivalente a suponer que los iones se comportan idealmente en disolución (*véase* la página 587). Obsérvese que se llega exactamente a la misma expresión de la ecuación (15.4).

15.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cómo escribiría la expresión de la constante de equilibrio para $Cu(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Cu(s)^{+2}(aq) + H_2(g)$? Primero escríbala en función de actividades y después haga la conversión a presiones y concentraciones.

Expresión general de *K*

Antes de avanzar, resaltemos que la expresión de la constante de equilibrio para la reacción de oxidación-reducción del cobre(II) y del estaño(II) resumida en la Expre-

EJEMPLO 15.1 Relación entre las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos

En la reacción (15.3) a 300 K se miden las siguientes concentraciones de equilibrio: $[Cu^+]_{eq} = 0{,}148$ M, $[Sn^{2+}]_{eq} = 0{,}124$ M y $[Sn^{4+}]_{eq} = 0{,}176$ M. ¿Cuál es la concentración de equilibrio del $Cu^{2+}(aq)$?

Planteamiento

Primero escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción (15.3) en función de actividades, junto con el valor de la constante de equilibrio. A continuación convierta las actividades en concentraciones y sustituya las concentraciones por los valores que figuran en los datos.

Resolución

Escriba la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{a^2_{Cu^+} a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Cu^{2+}} a_{Sn^{2+}}} = 1{,}48$$

Suponga que las condiciones de reacción permiten suponer que las actividades pueden ser reemplazadas por concentraciones, permitiendo la cancelación de unidades como en la expresión (15.6).

$$K = \frac{[Cu^+]^2_{eq}[Sn^{4+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]^2_{eq}[Sn^{2+}]_{eq}} = 1{,}48$$

Sustituya las concentraciones de equilibrio conocidas en la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{[Cu^+]^2_{eq}[Sn^{4+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]^2_{eq}[Sn^{2+}]_{eq}} = \frac{(0{,}148)^2(0{,}176)}{[Cu^{2+}]^2_{eq}(0{,}124)} = 1{,}48$$

Despeje la concentración desconocida, $[Cu^{2+}]$. (Un cálculo implícito para restaurar las unidades de concentración es $[Cu^{2+}] = a_{Cu^{2+}} \times c° = 0{,}145 \times 1{,}000\,\text{M} = 0{,}145\,\text{M}$.)

$$[Cu^{2+}]^2 = \frac{0{,}148^2 \times 0{,}176}{0{,}124 \times 1{,}48} = 0{,}0210$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{0{,}0210} = 0{,}145\,\text{M}$$

Conclusión

Cuando se resuelven problemas de equilibrio, debemos examinar el resultado para confirmar que tiene sentido. Esto puede hacerse fácilmente sustituyendo el resultado en la expresión de la constante de equilibrio y volviendo a calcular la constante de equilibrio para ver si coincide con el valor inicial en el problema, como se muestra a continuación.

$$K = \frac{0{,}148^2 \times 0{,}176}{0{,}145^2 \times 0{,}124} = 1{,}48$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: En otro experimento con la reacción (15.3) se encontraron en el equilibrio concentraciones iguales de $[Cu^+]$, $[Sn^{4+}]$ y $[Sn^{2+}]$. ¿Cuál debe ser la concentración de equilibrio del $[Cu^{2+}]$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: A 25 °C, $K = 9{,}14 \times 10^{-6}$ para la reacción $2\,Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,Hg^{2+}(aq)$. Si las concentraciones de equilibrio de Fe^{3+}, Fe^{2+} y Hg^{2+} son 0,015; 0,0025 y 0,0018 M, respectivamente, ¿cuál es la concentración de equilibrio del Hg_2^{2+}?

sión (15.6) es solo un ejemplo de una situación más general. Para la reacción hipotética y general:

$$aA(aq) + bB(aq) \cdots \rightleftharpoons gG(aq) + hH(aq) \cdots$$

la expresión de la constante de equilibrio tiene la forma:

$$K = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots} \approx \left(\frac{1}{c°}\right)^{\Delta n} \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = \left(\frac{1}{c°}\right)^{\Delta n} K_c \qquad \textbf{(15.7)}$$

donde $\Delta n = (g + h + \cdots) - (a + b + \cdots)$ y K_c es la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones. El factor $(1/c°)^{\Delta n}$ asegura que K sea una magnitud adimensional.

◀ En principio, cuando se usa la Ecuación (15.7), se puede expresar la concentración en cualquier unidad. Sin embargo, cualquier unidad distinta de mol/L requeriría un cálculo adicional, es decir, el cálculo del valor de $(1/c°)^{\Delta n}$. Si expresamos las concentraciones en mol/L, el factor $(1/c°)^{\Delta n}$ tiene numéricamente el valor 1. Por esta razón, para obtener el valor correcto de K se expresan las concentraciones en mol/L y se sustituye su valor, sin unidades, en la Expresión (15.7).

15.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Considere una reacción hipotética en la que una molécula A se convierte en su isómero B, es decir, la reacción reversible $A \rightleftharpoons B$ Se comienza con un recipiente que contiene 54 moléculas de A, representadas por círculos. Convierta el número apropiado de círculos en círculos llenos para representar las moléculas de A que se hayan tranformado en el isómero B, en el equilibrio, si $K = 0{,}02$. Repita el proceso para $K = 0{,}5$ y luego para $K = 1$.

El *numerador* de una expresión de la constante de equilibrio es el producto de las actividades de las especies del lado *derecho* de la ecuación (a_G, a_H, …) y cada actividad está elevada a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (g, h, …). El *denominador* es el producto de las actividades de las especies del lado *izquierdo* de la ecuación (a_A, a_B, …) y de nuevo cada término de actividad está elevado a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (a, b, ...). Como se ha dicho anteriormente, cuando el sistema en equilibrio está suficientemente próximo al comportamiento ideal, las concentraciones de equilibrio son aproximaciones aceptables para las actividades.

El valor numérico de una constante de equilibrio, K, depende de cuál sea la reacción y de la temperatura. Examinaremos el significado de estos valores numéricos en la Sección 15.4.

Relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad

Puesto que en el equilibrio deben igualarse las velocidades de las reacciones directa e inversa, parece razonable que exista una ecuación que relacione la constante de equilibrio con las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Puede demostrarse fácilmente que tal relación existe en el caso de reacciones elementales. Considere de nuevo, la reacción hipotética general:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} g\mathrm{G} + h\mathrm{H} + \cdots$$

k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. *Suponiendo que tanto la reacción directa como la inversa son reacciones elementales*, se puede escribir:

$$\text{velocidad de la reacción directa} = k_1[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b\cdots$$
$$\text{velocidad de la reacción inversa} = k_{-1}[G]^g[\mathrm{H}]^h\ldots$$

Cuando se alcanza el equilibrio, las dos velocidades se hacen iguales:

$$k_1[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b\cdots = k_{-1}[\mathrm{G}]^g[\mathrm{H}]^h\cdots$$

Esta expresión puede reordenarse en una expresión con las constantes de velocidad a un lado y las concentraciones al otro:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\mathrm{G}]^g[\mathrm{H}]^h\cdots}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b\cdots}$$

El lado derecho de esta ecuación es la expresión de la constante de equilibrio de la reacción, por lo que se llega al resultado,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

Recordemos que este resultado se basa en la suposición de que tanto la reacción directa como la inversa son reacciones elementales. Para reacciones que impliquen mecanismos en varias etapas, la relación entre K y las constantes de velocidad es más complicada. Para un mecanismo en n etapas, se puede demostrar (como se describe en el Ejercicio 95) que la relación entre K y las constantes de velocidad es:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} \times \frac{k_2}{k_{-2}} \times \cdots \times \frac{k_n}{k_{-n}} = K$$

Aunque la expresión anterior demuestra que existe una relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad, es más fácil obtener K directamente a partir de medidas en las condiciones de equilibrio que intentar el cálculo basado en las constantes de velocidad. En los Capítulos 19 y 20, estudiaremos con más detalle estas medidas directas y los cálculos de valores de constantes de equilibrio.

15.3 Relaciones entre las constantes de equilibrio

Antes de estudiar una situación de equilibrio puede ser necesario hacer algunos cálculos previos o tomar decisiones para llegar a la expresión de la constante de equilibrio adecuada. Esta sección presenta algunas ideas útiles para trabajar con constantes de equilibrio.

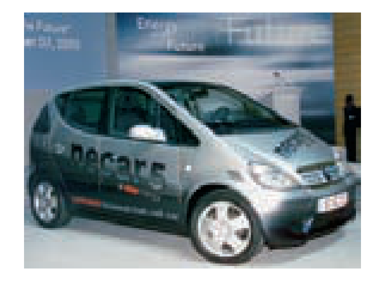
Relación entre *K* y la ecuación química ajustada

Debemos siempre asegurarnos que la expresión de K está de acuerdo con la correspondiente ecuación química ajustada. Para ello tenga en cuenta que

- Cuando *se invierte* una ecuación, se *invierte* el valor de K.
- Cuando *se multiplican* los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común (2, 3, …), la constante de equilibrio se eleva a la *correspondiente potencia* (2, 3, …).
- Cuando *se dividen* los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común (2, 3, …), se extrae la *correspondiente raíz* (cuadrada, cúbica, …) de la constante de equilibrio.

Para ilustrar estos puntos, consideremos la síntesis del metanol (alcohol metílico) a partir de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, llamada gas de síntesis. Esta reacción puede hacerse muy importante a medida que el metanol y sus mezclas con la gasolina encuentren mercado como combustible de motores. La ecuación ajustada es:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \qquad K = 9{,}23 \times 10^{-3}$$



▲ El metanol se considera un combustible alternativo de la gasolina.

Suponga que durante la discusión de la síntesis del CH_3OH a partir de CO y H_2 hemos escrito la ecuación inversa, que es:

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2\,H_2(g) \qquad K' = ?$$

Ahora, de acuerdo con la expresión generalizada de la constante de equilibrio, Ecuación (15.7), deberíamos de escribir

$$K' = \frac{a_{CO}\, a_{H_2}^2}{a_{CH_3OH}} = \frac{1}{\dfrac{a_{CH_3OH}}{a_{CO}\, a_{H_2}^2}} = \frac{1}{K} = \frac{1}{9{,}23 \times 10^{-3}} = 1{,}08 \times 10^2$$

En esta expresión los términos en azul son la expresión de la constante de equilibrio y el valor de K de partida. Vemos que $K' = 1/K$.

Suponga que para una determinada aplicación queremos una ecuación basada en la síntesis de *dos* moles de $CH_3OH(g)$.

$$2\,CO(g) + 4\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,CH_3OH(g) \qquad K'' = ?$$

Ahora $K'' = K^2$, es decir,

$$K'' = \frac{a_{CH_3OH}^2}{a_{CO}^2\, a_{H_2}^4} = \left(\frac{a_{CH_3OH}}{a_{CO}\, a_{H_2}^2}\right)^2 = (K)^2 = (9{,}23 \times 10^{-3})^2 = 8{,}52 \times 10^{-5}$$

15.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Puede saber si el valor numérico de K para la reacción: $2ICl(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Cl_2(g)$ es mayor, menor o igual que el valor numérico de K para la reacción: $ICl(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$? Justifique su respuesta.

EJEMPLO 15.2 Relación entre *K* y la ecuación química ajustada

A continuación se da el valor de *K* a 298 K para la síntesis de $NH_3(g)$ a partir de sus elementos.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K = 5{,}8 \times 10^5$$

¿Cuál es el valor de *K* a 298 *K* para la reacción?

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \qquad K = ?$$

Planteamiento

La solución a este problema pasa por reconocer que la reacción es la inversa de la reacción inicial dividida por dos. En este ejemplo se aplican dos de las reglas anteriores sobre la relación de *K* con la reacción química ajustada.

Resolución

Primero, se invierte la ecuación dada. Esto sitúa al $NH_3(g)$ en el lado izquierdo de la ecuación, que es donde debe estar.

$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$$

La constante de equilibrio *K′* es:

$$K' = 1/(5{,}8 \times 10^5) = 1{,}7 \times 10^{-6}$$

Ahora para tener una ecuación basada en 1 mol de $NH_3(g)$, se dividen todos los coeficientes por 2.

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$$

Esto hace que se deba tomar la raíz cuadrada de *K′*

$$K = \sqrt{1{,}7 \times 10^{-6}} = 1{,}3 \times 10^{-3}$$

Conclusión

Las reglas anteriormente expuestas se utilizan a lo largo de todo el texto, por lo que es conveniente memorizarlas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos del Ejemplo 15.2 para determinar el valor de *K* a 298 K para la reacción

$$\frac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_3(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la reacción $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ a 184 °C, $K = 1{,}2 \times 102$. ¿Cuál es el valor de *K*, a 184 °C, para la reacción $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$?

Combinación de las expresiones de las constantes de equilibrio

En la Sección 7.7 se vio cómo la ley de Hess permitía combinar una serie de ecuaciones en una sola ecuación neta. Para obtener la variación de entalpía de la reacción total se sumaban todas las variaciones de entalpía de las reacciones individuales. Se puede utilizar un procedimiento similar cuando se trabaja con constantes de equilibrio, pero con esta importante diferencia:

> Para obtener la constante de equilibrio de la reacción neta resultante cuando se combinan ecuaciones, es decir, cuando se suman, deben *multiplicarse* las constantes de equilibrio de las ecuaciones individuales.

Suponga que se desea conocer la constante de equilibrio de la reacción

$$N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = ? \tag{15.8}$$

y que se conocen los valores de *K* para los dos equilibrios siguientes:

$$N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) \qquad K = 5{,}4 \times 10^{-19} \tag{15.9}$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K = 4{,}6 \times 10^{-31} \tag{15.10}$$

Se puede obtener la Ecuación (15.8) invirtiendo la Ecuación (15.9) y sumándola a la (15.10). Cuando se hace esto, se debe tomar el *inverso* del valor de K para la Ecuación (15.9).

(a) $N_2O(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\quad K(a) = 1/(5{,}4 \times 10^{-19})$

$= 1{,}9 \times 10^{18}$

(b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ $\quad K(b) = 4{,}6 \times 10^{-31}$

Global: $N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ $\quad K(\text{global}) = ?$

La ecuación global es la expresión (15.8) y según la expresion general, Ecuación (15.7),

$$K(\text{global}) = \frac{a_{NO}^2}{a_{N_2O}\,a_{O_2}^{1/2}} = \underbrace{\frac{a_{N_2}a_{O_2}^{1/2}}{a_{N_2O}}}_{K(a)} \times \underbrace{\frac{a_{NO}^2}{a_{N_2}\,a_{O_2}}}_{K(b)} = K(a) \times K(b)$$

$$= 1{,}9 \times 10^{18} \times 4{,}6 \times 10^{-31} = 8{,}5 \times 10^{-13}$$

15.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se quiere calcular el valor de K para la reacción:

$$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g)$$

y se dispone del valor de K para la reacción:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

¿Qué otro valor de K se necesita, suponiendo que todos los valores de K están dados a la misma temperatura?

Equilibrios entre gases

Las mezclas de gases son disoluciones semejantes a las mezclas con un disolvente líquido. Así que las concentraciones de una mezcla gaseosa pueden expresarse en moles por litro. Sin embargo, en nuestra introducción de la expresión de la constante de equilibrio termodinámica de la página 660 se indicó que la actividad de los gases no se define en función de su concentración, sino en función de sus presiones parciales relativas a la presión de referencia de $P° = 1$ bar. Estudiaremos los equilibrios entre gases considerando una reacción en estado gaseoso.

Una etapa clave en la obtención del ácido sulfúrico es la siguiente reacción reversible:

◀ La reacción en estado gaseoso del dióxido de azufre con oxígeno para formar trióxido de azufre, es una reacción que tiene lugar en la atmósfera. De ella resulta la formación de ácido sulfúrico, que aparece en la lluvia ácida.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \textbf{(15.11)}$$

Puesto que todas las especies están en fase gaseosa, parece razonable utilizar como estado de referencia la presión parcial. Comenzaremos escribiendo la constante de equilibrio en función de las actividades:

$$K = \left(\frac{(a_{SO_3})^2}{(a_{SO_2})^2 a_{O_2}}\right)_{eq} \qquad \textbf{(15.12)}$$

donde las actividades son:

$$a_{SO_2} = \frac{\gamma_{SO_2} P_{SO_2}}{P°_{SO_2}}; \qquad a_{O_2} = \frac{\gamma_{O_2} P_{O_2}}{P°_{O_2}}; \qquad a_{SO_3} = \frac{\gamma_{SO_3} P_{SO_3}}{P°_{SO_3}}$$

La presión parcial del estado de referencia es $P° = 1$ bar, que es básicamente igual a 1 atm. Sustituyendo estas expresiones en la Ecuación (15.12) y haciendo todos los γ igual a la unidad, se obtiene:

$$K = \left(\frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P°}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P°}\right)^2 \frac{P_{O_2}}{P°}} \right)_{eq} = P° \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_{eq} = P° \times K_p \quad \textbf{(15.13)}$$

Como siempre, la constante de equilibrio, K es adimensional. La magnitud que multiplica a $P°$ en el lado derecho de la Ecuación (15.13) es una expresión de la constante de equilibrio expresada en función de las presiones parciales; representada por el símbolo K_p:

$$K_p = \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_{eq}$$

Para establecer la constante de equilibrio en función de concentraciones, utilizaremos la ecuación del gas ideal, $PV = nRT$, para relacionar las concentraciones de gas y las presiones parciales,

$$[SO_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_2}}{RT}; \qquad [O_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{O_2}}{RT}; \qquad [SO_3] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_3}}{RT}$$

y después sustituir en la expresión de K_p. Se obtiene:

$$K_p = \left(\frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_{eq} = \left(\frac{([SO_3]RT)^2}{([SO_2]RT)^2 [O_2]RT} \right)_{eq} = \frac{1}{RT} \left(\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} \right)_{eq} \quad \textbf{(15.14)}$$

Al paréntesis final de la Ecuación (15.14) se le asigna el símbolo K_c, donde el subíndice c indica que se trata de una expresión de la constante de equilibrio escrita en función de concentraciones. La Ecuación (15.14) deja claro que K_p y K_c tienen valores diferentes. Esto es correcto y se debe a que, para los gases, podemos escoger expresar la constante de equilibrio en función de concentraciones o de presiones.

Así, la relación entre K_p y K_c para la reacción (15.11) es:

$$K_p = K_c(RT)^{-1}$$

Si se llevase a cabo una deducción similar para la reacción general

$$aA(g) + bB(g) + \cdots \rightleftharpoons gG(g) + hH(g) + \cdots$$

se obtendría el resultado:

$$K = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots} \approx \left(\frac{1}{P°}\right)^{\Delta n} \frac{P_G^g P_H^h \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} = \left(\frac{1}{P°}\right)^{\Delta n} K_p \quad \textbf{(15.15)}$$

y

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{gas}} \quad \textbf{(15.16)}$$

donde Δn_{gas} es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos *gaseosos*, es decir, $\Delta n_{gas} = (g + h + \ldots) - (a + b + \ldots)$. En la Reacción (15.11), $\Delta n_{gas} = 2 - (2 + 1) = -1$, y por consiguiente, $K_p = K_c\,(RT)^{-1}$ como se había establecido anteriormente. Es importante observar que al aplicar la Ecuación (15.16), debemos utilizar el valor de $R = 0{,}08314472$ bar L K^{-1} mol^{-1}. Este valor de R es necesario porque las presiones parciales deben ser expresadas en bar y las concentraciones en mol L^{-1}.

RECUERDE

que $K_p = K_c$ solo si $\Delta n_{gas} = 0$. Es decir, $K_p = K_c\,(RT)^0 = K_c$ porque cualquier número elevado a cero es igual a 1.

Añadamos otro importante factor acerca de las constantes de equilibrio definidas hasta ahora. La constante de equilibrio K, expresada en función de actividades es una magnitud adimensional. Por el contrario, las constantes de equilibrio K_p y K_c tienen unidades de $(bar)^{\Delta n}$ y $(mol/L)^{\Delta n}$, respectivamente. Los factores $(1/c°)^{\Delta n}$ y $(1/P°)^{\Delta n}$ que aparecen en las Ecuaciones (15.7) y (15.15) aseguran que K es una magnitud adimensional. En este texto, utilizaremos las expresiones de K_p y K_c en la resolución de problemas. Para evitar

EJEMPLO 15.3 Dependencia de K con el estado de referencia

Complete el cálculo de K_p para la reacción (15.11) sabiendo que $K_c = 2{,}8 \times 102$ (a 1000 K).

Planteamiento

Utilizamos la Ecuación (15.16) con $R = 0{,}08314$ bar L K^{-1} mol^{-1}. Por las razones explicadas anteriormente, omitiremos las unidades.

Resolución

Escriba la ecuación que relaciona ambas constantes de equilibrio referidas a diferentes estados de referencia.

$$K_c = RT \times K_p$$

Despeje la constante deseada, K_p.

$$K_p = \frac{K_c}{RT}$$

Sustituya los datos y resuelva la ecuación.

$$K_p = \frac{2{,}8 \times 10^2}{0{,}08314 \times 1000} = 3{,}4$$

Conclusión

En este ejemplo, la constante de equilibrio depende del estado de referencia utilizado. En este tipo de problemas, hay que recordar que Δn es igual a la suma de los coeficientes de los productos en fase gaseosa, menos la suma de los coeficientes de los reactivos en fase gaseosa. Es decir, para convertir el valor de K_p en K_c (o viceversa), Δn se obtiene de los coeficientes de la ecuación química, no de las cantidades reales de gases presentes en la mezcla en equilibrio.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para la reacción $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g)$ a 298 K, $K_c = 2{,}8 \times 10^{-9}$. ¿Cuál es el valor de K_p para esta reacción?

EJEMPLO PRÁCTICO B: A 1065 °C, para la reacción $2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + S_2(g)$, $K_p = 1{,}2 \times 10^{-2}$. ¿Cuál es el valor de K_c a 1065 °C para la reacción $H_2(g) + \frac{1}{2}S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$?

la acumulación de unidades en los cálculos, y para simplificar la conversión de un valor de K_p o de K_c a un valor de K, utilizaremos los valores numéricos de presiones parciales o de concentraciones sin incluir las unidades de bar o mol/L, explícitamente.

Equilibrios en que intervienen sólidos y líquidos puros

Hasta ahora todos los ejemplos de este capítulo se han referido a reacciones entre gases o reacciones en disolución acuosa. Las reacciones en fase gaseosa y las reacciones en disolución acuosa son reacciones *homogéneas*, que transcurren en una sola fase. Generalicemos ahora nuestro estudio incluyendo las reacciones en que intervienen una o más fases condensadas, sólidos y líquidos, en contacto con una fase gaseosa o una disolución. Estas reacciones se llaman reacciones *heterogéneas*. Una de las ideas más importantes sobre las reacciones heterogéneas es que:

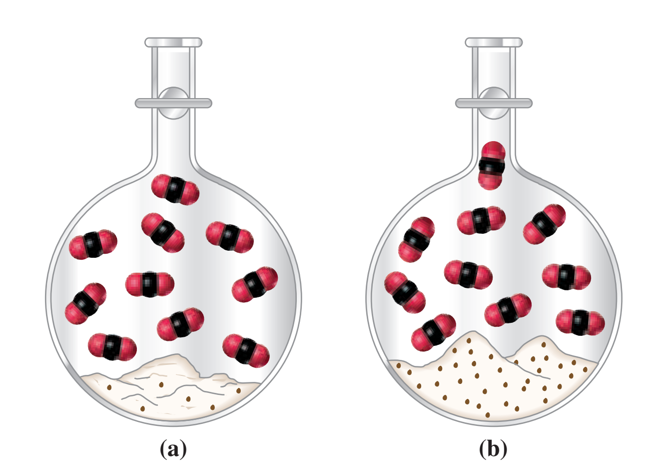
> Las expresiones de las constantes de equilibrio *no* contienen términos de concentración para las fases sólidas o líquidas de un solo componente (sólidos y líquidos puros).

Podemos pensar en este enunciado de dos maneras: (1) Una expresión de constante de equilibrio solo incluye términos para los reactivos y productos cuyas composiciones y/o presiones parciales puedan *modificarse* durante la reacción química. La concentración en la fase líquido o sólido puro de un solo componente *no puede modificarse*. (2) Por otra parte, si utilizamos el concepto de actividades, las actividades de los sólidos y líquidos puros se toman igual a 1, el efecto en el valor numérico de la constante de equilibrio termodinámico es el mismo que si no se incluyesen los términos de sólidos y líquidos puros.

La reacción del gas de agua, utilizada para preparar combustibles gaseosos a partir del carbón, tiene especies reaccionantes tanto en fase gaseosa como sólida.

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

◀ Otra forma de pensar en los sólidos y líquidos es considerando sus densidades. La densidad, masa por unidad de volumen de una sustancia, puede expresarse en moles por litro pasando la unidad de volumen de mililitros a litros y dividiendo la masa en gramos por la masa molar. La densidad molar resultante (mol/L) es un término de concentración que, a temperatura constante, permanece constante y puede incorporarse en el valor de K_c.



▶ FIGURA 15.4
Equilibrio en la reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

(a) La descomposición del $CaCO_3$(s) por calentamiento en un recipiente cerrado produce unos pocos gránulos de CaO(s), junto con CO_2(g), que ejerce pronto su presión parcial de equilibrio. **(b)** La introducción de más $CaCO_3$(s) y/o más CaO(s) no modifica la presión parcial del CO_2(g), que mantiene el mismo valor de (a).

Aunque debe haber presente carbono sólido para que ocurra la reacción, la expresión de la constante de equilibrio contiene solamente términos para las especies en la fase homogénea gaseosa: H_2O, CO y H_2.

$$K = \frac{a_{CO}\,a_{H_2}}{a_{C(s)}\,a_{H_2O}} \approx \frac{P_{CO}\,P_{H_2}}{P_{H_2O}} = K_p$$

La actividad del carbono sólido es $a_{C(s)} = 1$, y se ha dividido implícitamente todas las presiones por la presión del estado de referencia, $P° = 1$ bar, para obtener la K adimensional.

La descomposición del carbonato de calcio (caliza) es también una reacción heterogénea. La expresión de la constante de equilibrio, K_c, contiene solamente un término.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad K_c = [CO_2] \qquad \textbf{(15.17)}$$

Podemos escribir K_p para la reacción (15.17) utilizando la Ecuación (15.16) con $\Delta n_{gas} = 1$.

$$K_p = P_{CO_2} \quad \text{y} \quad K_p = K_c(RT) \qquad \textbf{(15.18)}$$

La Ecuación (15.18) indica que la presión de equilibrio del CO_2(g) en contacto con $CaCO_3$(s) y CaO(s) es una constante, igual a K_p. Su valor es *independiente* de las cantidades de $CaCO_3$ y CaO, siempre y cuando que ambos sólidos estén presentes. La Figura 15.4 ilustra estos conceptos.

Uno de los ejemplos de la Sección 15.1 era el equilibrio líquido-vapor. Este es un equilibrio físico porque no está implicada ninguna reacción química. Considere el equilibrio líquido-vapor para el agua.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$
$$K_c = [H_2O(g)] \qquad K_p = P_{H_2O} \qquad K_p = K_cRT$$

Así que las presiones de vapor tales como P_{H_2O} son exactamente valores de K_p. Como ya hemos visto, estos valores *no* dependen de las cantidades de líquido o vapor en equilibrio, siempre y cuando que haya alguna cantidad de ambos presente.

EJEMPLO 15.4 Expresiones de la constante de equilibrio para reacciones en que intervienen sólidos y líquidos puros

Para la reacción que se da a continuación se encuentra que en el equilibrio a 60 °C las presiones parciales de los gases implicados son $P_{HI} = 3{,}7 \times 10^{-3}$ bar y $P_{H_2S} = 1{,}01$ bar. ¿Cuál es el valor de K para esta reacción?

$$H_2S(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + S(s) \qquad K = ?$$

Planteamiento

Primero necesitamos escribir la expresión de la constante de equilibrio en función de actividades, y después eliminar las actividades de los sólidos puros y líquidos puros, haciendo sus actividades iguales a 1.

Resolución

Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de actividades. Observe que las actividades del yodo y del azufre, no se incluyen porque la actividad de un sólido puro es igual a 1.

$$K = \frac{(a_{HI})^2}{(a_{H_2S})}$$

Las presiones parciales se dan en bar. La actividad de cada gas es igual al valor numérico de su presión parcial.

$$a_{HI} = 3{,}70 \times 10^{-3} \quad y \quad a_{H_2S} = 1{,}01$$

Sustituya los datos en la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{(3{,}70 \times 10^{-3})^2}{1{,}01} = 1{,}36 \times 10^{-5}$$

Conclusión

Observe que la constante de equilibrio, K, no tiene unidades. Recuerde que las actividades son magnitudes adimensionales, y que cuando la presión parcial de un gas se expresa en bar, la actividad es igual al valor numérico de su presión.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Los dientes están constituidos principalmente por el mineral hidroxiapatito, $Ca_5(PO_4)_3OH$ que puede disolverse en disoluciones ácidas como las producidas por bacterias en la boca. La reacción es: $Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\ H^+(aq) \rightleftharpoons 5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$. Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El proceso hierro-vapor de agua se utiliza para generar $H_2(g)$, principalmente para hidrogenar aceites. El hierro metálico y el vapor de agua [$H_2O(g)$] reaccionan obteniéndose $Fe_3O_4(s)$ y $H_2(g)$. Escriba expresiones para K_c y K_p de esta reacción reversible. ¿Cuál es la relación entre K_c y K_p? Razone su respuesta.

15.4 Significado del valor numérico de una constante de equilibrio

En principio toda reacción química tiene una constante de equilibrio, pero frecuentemente no se utiliza. ¿Por qué sucede esto? La Tabla 15.3 muestra constantes de equilibrio para varias reacciones mencionadas en este capítulo o en capítulos previos. La primera de estas reacciones es la síntesis del H_2O a partir de sus elementos. Hemos supuesto siempre que esta reacción transcurría por completo, es decir, que la reacción inversa es despreciable y la reacción neta tiene lugar solamente en el sentido directo. Si una reacción transcurre por completo, se agotan uno o más reactivos. Un término en el *denominador* de la expresión de la constante de equilibrio tiende a *cero* y el valor de la constante de equilibrio se hace muy grande. Un valor muy grande de K significa que la reacción directa, según está escrita, *transcurre por completo* o casi por completo. Como el valor de K_p para la reacción de síntesis del agua es $1{,}4 \times 10^{83}$, está completamente justificado decir que la reacción transcurre por completo a 298 K.

Por otra parte si la constante de equilibrio es tan grande, ¿por qué es estable a temperatura ambiente una mezcla de los gases hidrógeno y oxígeno? El valor de la constante

TABLA 15.3 Constantes de equilibrio de algunas reacciones

Reacción	Constante de equilibrio, K_p
$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O\ (l)$	$1{,}4 \times 10^{83}$ a 298 K
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	$1{,}9 \times 10^{-23}$ a 298 K 1,0 a aproximadamente 1200 K
$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$	3,4 a 1000 K
$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	$1{,}6 \times 10^{-21}$ a 298 K 10,0 a aproximadamente 1100 K

de equilibrio está relacionado con la estabilidad termodinámica: el H_2O(l) es mucho más estable desde el punto de vista termodinámico que una mezcla de H_2(g) y O_2(g) porque está en un estado de energía más bajo. Sin embargo, como se vio en el Capítulo 14, la velocidad de una reacción química depende en gran medida de la energía de activación *E*a. Como E_a tiene un valor muy grande para la síntesis de H_2O(l) a partir de H_2(g) y O_2(g), la velocidad de reacción a 298 K es despreciable. Para que la reacción transcurra de modo apreciable, debemos elevar la temperatura o utilizar un catalizador. Un químico diría que la síntesis de H_2O(l) a 298 K es una reacción controlada *cinéticamente* (por contraposición a reacción controlada *termodinámicamente*).

► Los productos formados en una reacción controlada *cinéticamente* están definidos por las velocidades de reacción. Los productos formados en una reacción controlada *termodinámicamente* dependerán de la estabilidad de los productos.

A partir de la Tabla 15.3 vemos que K_p para la descomposición de $CaCO_3$(s) (caliza) a 298 K tiene un valor muy pequeño (solamente $1,9 \times 10^{-23}$). Para que el valor numérico de la constante de equilibrio sea tan pequeño, el *numerador* debe ser muy pequeño, debe tender a cero. Un valor numérico pequeño de *K* significa que la reacción directa, según está escrita, *no tiene lugar de modo apreciable* en sentido directo. Aunque la caliza no se descompone a temperatura ambiente, la presión parcial del CO_2(g) en equilibrio con $CaCO_3$(s) y CaO(s) aumenta al aumentar la temperatura, haciéndose 1 atm a aproximadamente 1200 K. Una aplicación importante de esta descomposición es la producción de cal viva (CaO).

La conversión de SO_2(g) y O_2(g) en SO_3(g) a 1000 K tiene una constante de equilibrio tal que es de esperar que en el equilibrio haya cantidades apreciables de reactivos y productos (*véase* la Tabla 15.3). Tanto la reacción directa como la inversa son importantes. La reacción de C(s) y H_2O(g) presenta una situación similar a 1100 K, pero no a 298 K; en estas condiciones la reacción directa no transcurre de modo apreciable ($K_p = 1,6 \times 10^{-21}$).

A la vista de los casos reflejados en la Tabla 15.3, se puede concluir:

Consideramos que una reacción transcurre por completo si $K > 10^{10}$ o que no ocurre en la dirección directa si $K < 10^{-10}$.

Los cálculos del equilibrio no son necesarios para todas las reacciones. A veces, se puede utilizar un simple cálculo estequiométrico para determinar el resultado de una reacción y, en algunos casos puede no producirse la reacción.

15.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué la ecuación ajustada es una condición necesaria para saber la evolución de una reacción química, pero no es una condición suficiente?

15.5 El cociente de reacción, Q. Predicción del sentido del cambio neto

Volvamos a considerar brevemente el conjunto de tres experimentos que vimos en la Sección 15.2 relativos a la reacción

$$2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \qquad K_c = 1,48 \qquad \textbf{(15.19)}$$

En el experimento 1 empezamos solo con los reactivos Cu^{2+} y Sn^{2+}. Tiene que ocurrir un cambio neto o global en el que se forme algo de Cu^+ y Sn^{4+}. Solo de esta manera se puede alcanzar una situación de equilibrio en la que estén presentes todas las especies reaccionantes. Decimos que el cambio neto ocurre en el sentido *directo* (*hacia la derecha*).

En el experimento 2 empezamos solo con el producto Cu^+ y Sn^{4+}. Entonces, para que se establezca el equilibrio, tiene que descomponerse algo de Cu^+ y Sn^{4+} obteniéndose Cu^{2+} y Sn^{2+}. Decimos que se produce un cambio neto en el sentido *inverso* (*hacia la izquierda*).

En el experimento 3 todas las especies reaccionantes están presentes inicialmente, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{+} y Sn^{4+}. En este caso no es obvio el sentido en que tiene lugar el cambio neto al establecerse el equilibrio.

La capacidad de predecir el sentido de un cambio neto al establecerse el equilibrio es importante por dos motivos:

- En ocasiones no es necesario hacer cálculos de equilibrio detallados. Podemos necesitar solamente una descripción cualitativa de los cambios que tienen lugar al establecerse el equilibrio a partir de unas condiciones iniciales dadas.
- En algunos cálculos de equilibrio es útil determinar en primer lugar el sentido del cambio neto.

Para cualquier conjunto de actividades *iniciales* de una mezcla de reacción podemos establecer una razón de actividades que tenga la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio. Esta razón se denomina **cociente de reacción** y se representa por Q. Para una reacción hipotética general, el cociente de reacción (escrito en primer lugar, en función de las actividades y después de las concentraciones suponiendo un estado de referencia para las mismas) es:

$$Q_c = \frac{(a_{\text{inic}})^g (a_{\text{inic}})^h}{(a_{\text{inic}})^a (a_{\text{inic}})^b} \qquad Q_c = \frac{[\text{G}]^g_{\text{inic}}[\text{H}]^h_{\text{inic}}}{[\text{A}]^a_{\text{inic}}[\text{B}]^b_{\text{inic}}} \tag{15.20}$$

Si $Q = K$, *la reacción está en equilibrio*, pero lo que nos interesa principalmente es la relación entre Q y K para una mezcla de reacción que *no* esté en equilibrio. Para ver cuál es esta relación consideremos de nuevo los experimentos de la Tabla 15.1.

En el Experimento 1 las concentraciones iniciales de Cu^{2+} y Sn^{2+} son 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M. Inicialmente no hay Cu^{+} y Sn^{4+}. El valor de Q_c es:

$$Q_c = \frac{[\text{Cu}^+]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{4+}]_{\text{inic}}}{[\text{Cu}^{2+}]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{2+}]_{\text{inic}}} = \frac{0 \times 0}{(0{,}100)^2(0{,}100)} = 0 \tag{15.21}$$

Sabemos que la reacción neta transcurre *hacia la derecha* de manera que se produce algo de Cu^{+} y Sn^{4+}. Al suceder esto, el numerador de la Expresión (15.21) aumenta, el denominador disminuye, el valor de Q_c aumenta y llega un momento en que $Q_c = K_c$.

Si $Q_c < K_c$ el cambio neto tiene lugar de izquierda a derecha (sentido directo de la reacción).

En el Experimento 2 la concentración inicial de Cu^{+} y Sn^{4+} es 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M. Inicialmente no hay ni Cu^{2+} ni Sn^{2+}. El valor de Q_c es:

$$Q_c = \frac{[\text{Cu}^+]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{4+}]_{\text{inic}}}{[\text{Cu}^{2+}]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{4+}]_{\text{inic}}} = \frac{(0{,}100)^2(0{,}100)}{0 \times 0} = \infty \tag{15.22}$$

◀ En rigor, no se puede calcular Q_c en este caso. Cualquier valor dividido por cero es indeterminado. Si escribimos $Q_c = \infty$, quiere decir lo siguiente: a medida que las concentraciones de reactivos se aproximan al valor cero, Q_c tiende a infinito.

Sabemos que la reacción neta transcurre *hacia la izquierda* de manera que se produce algo de Cu^{2+} y Sn^{2+}. Al suceder esto, el numerador de la expresión (15.22) disminuye, el denominador aumenta, el valor de Q_c disminuye y llega un momento en que $Q_c = K_c$.

Si $Q_c > K_c$ el cambio neto tiene lugar de derecha a izquierda (sentido inverso de la reacción).

Examinemos ahora un caso en el que el sentido de cambio neto no es obvio. En el Experimento 3 las concentraciones iniciales de las cuatro especies son 0,100 mol/1,00 L = 0,100 M. El valor de Q_c es

$$Q_c = \frac{[\text{Cu}^+]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{4+}]_{\text{inic}}}{[\text{Cu}^{2+}]^2_{\text{inic}}[\text{Sn}^{2+}]_{\text{inic}}} = \frac{(0{,}100)^2(0{,}100)}{(0{,}100)^2(0{,}100)} = 1{,}00$$

Como $Q_c < K_c$ (1,00 comparado con 1,48), el cambio neto ocurre en *sentido directo*. Observe que puede verificar esta conclusión en la Figura 15.3. Las cantidades de Cu^{2+} y

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Condiciones iniciales:	reactivos puros	«Izquierda» del equilibrio	Equilibrio	«Derecha» del equilibrio	Productos puros
Cociente de reacción, Q_c	$= 0$	$< K_c$	$= K_c$	$> K_c$	$= \infty$
La reacción transcurre	→	→		←	←
	hacia la derecha			hacia la izquierda	

▲ FIGURA 15.5
Predicción del sentido de un cambio neto en una reacción reversible
Se muestran cinco posibilidades para la relación entre las condiciones iniciales y finales. Los experimentos 1, 2 y 3 de la Tabla 15.1 y la Figura 15.3 corresponden a las condiciones iniciales **(a)**, **(e)** y **(d)**, respectivamente. La situación del Ejemplo 15.5 también corresponde a la condición **(d)**.

Sn^{2+} en el equilibrio son menores que las iniciales y las cantidades de Cu^{+} y Sn^{4+} son mayores.

El criterio para predecir el sentido de un cambio químico neto en una reacción reversible se resume en la Figura 15.5 y se aplica en el Ejemplo 15.5.

EJEMPLO 15.5 Predicción del sentido de un cambio químico neto al establecerse el equilibrio

Para aumentar el rendimiento de $H_2(g)$ en la reacción del gas de agua, reacción entre C(s) y $H_2O(g)$ para dar CO(g) y $H_2(g)$, se suele utilizar una reacción adicional denominada «reacción de desplazamiento agua-gas». En esta reacción, algo del CO(g) del gas de agua se reemplaza el por $H_2(g)$.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

$K_c = 1{,}00$ a aproximadamente 1100 K. Se reunen las siguientes cantidades de sustancia y se hacen reaccionar a 1100 K: 1,00 mol de CO, 1,00 mol de H_2O, 2,00 mol de CO_2 y 2,00 mol de H_2. Cuando se alcanza el equilibrio y en comparación con las cantidades iniciales, ¿de qué sustancias habrá una cantidad mayor y de cuáles una cantidad menor?

Planteamiento

El objetivo es determinar la dirección del cambio neto, evaluando Q_c y comparándolo con K_c.

Resolución

Escriba la expresión de Q_c.

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

Sustituya las concentraciones en la expresión de Q_c, suponiendo un volumen arbitrario V (que posteriormente se cancela).

$$Q_c = \frac{(2{,}00/V)(2{,}00/V)}{(1{,}00/V)(1{,}00/V)} = 4{,}00$$

Compare Q_c con K_c

$$4{,}00 > 1{,}00$$

Como $Q_c > K_c$ (es decir, $4{,}00 > 1{,}00$), el cambio neto se produce hacia la *izquierda*. Cuando se establece el equilibrio, las cantidades de CO y H_2O serán mayores que las cantidades iniciales y las cantidades de CO_2 y H_2 serán menores.

Conclusión

Es importante ser capaz de determinar la dirección de la reacción. Como se verá en la Sección 15.7, este paso debe hacerse antes de intentar evaluar las cantidades que habrá en el equilibrio.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En el Ejemplo 15.5 se mezclan masas iguales de CO, H_2O, CO_2 y H_2 a una temperatura de 1100 K. Cuando se alcanza el equilibrio, ¿qué sustancia o sustancias estarán presentes en cantidades mayores que las iniciales y cuáles estarán en cantidades menores que las iniciales?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0{,}0454$ a 261 °C. Si se llena un recipiente con estos gases de manera que las presiones parciales iniciales sean $P_{PCl_3} = 2{,}19$ atm, $P_{Cl_2} = 0{,}88$ atm y $P_{PCl_5} = 19{,}7$ atm, ¿en qué sentido tendrá lugar la reacción?

15.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una mezcla de 1,00 mol de cada uno de los siguientes compuestos: CO, H_2O y CO_2; se colocan en un matraz de 10,0 L a una temperatura a la que $K_p = 10{,}0$ para la reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Cuando se alcanza el equilibrio, **(a)** la cantidad de H_2 será de 1,00 mol; **(b)** las cantidades de todos los reactivos y productos serán mayores que 1,00 mol; **(c)** las cantidades de todos los reactivos y productos serán menores que 1,00 mol; **(d)** la cantidad de CO_2(g) será mayor que 1,00 mol y las cantidades de CO(g), H_2O(g) y H_2(g) serán menores que 1,00 mol; **(e)** las cantidades de los reactivos y productos no se pueden predecir y solo se pueden conocer analizando la mezcla en equilibrio.

RECUERDE

que los términos de volumen se cancelan en un cociente de reacción o en la expresión de la constante de equilibrio siempre que la suma de los exponentes del numerador sea igual a la del denominador. Esto puede ayudar a simplificar cuando se resuelven problemas.

15.6 Modificación de las condiciones de equilibrio. Principio de Le Châtelier

En ocasiones necesitamos solamente establecer conclusiones cualitativas sobre una reacción reversible: el sentido del cambio neto, si la cantidad de una sustancia habrá aumentado o disminuido cuando se alcance el equilibrio, etc. También puede ocurrrir que no tengamos datos suficientes para una estimación cuantitativa. En estos casos se puede utilizar una proposición atribuída al químico francés Henri Le Châtelier (1884). Es difícil expresar sin ambigüedades el **principio de Le Châtelier**, pero su significado esencial es que:

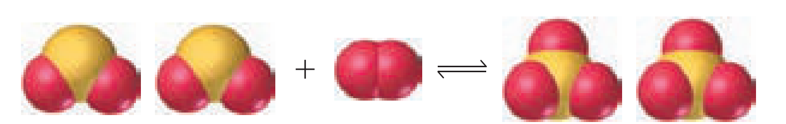
Cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración de una de las especies reaccionantes, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta *parcialmente* el efecto de la modificación.

Como veremos en los siguientes ejemplos, generalmente no es difícil predecir el resultado de la modificación de una o más variables de un sistema en equilibrio.

Efecto sobre el equilibrio de la modificación de las cantidades de las especies reaccionantes

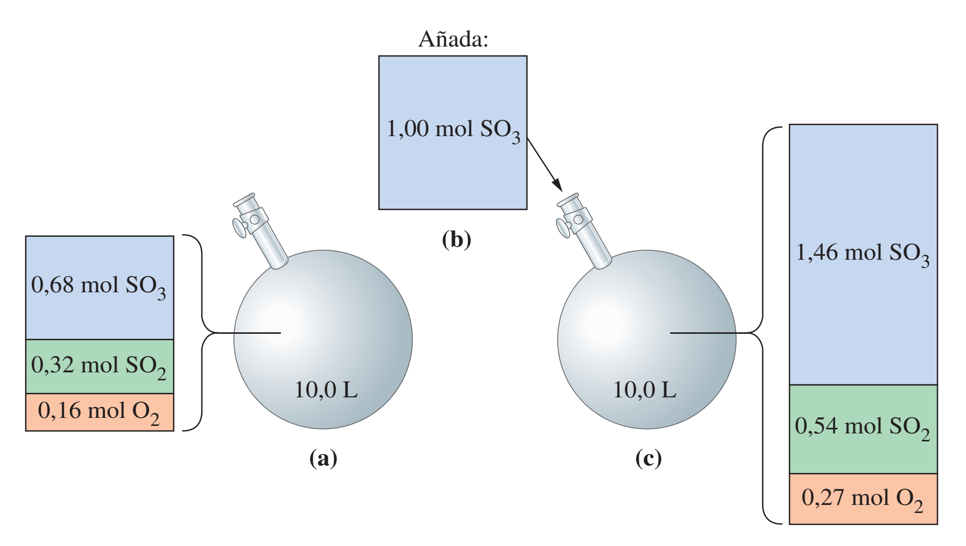
Pensemos de nuevo en la reacción (15.11)

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\text{ K}$$



Suponga que empezamos con determinadas cantidades de SO_2, O_2 y SO_3 en equilibrio, como se indica en la Figura 15.6(a). Ahora alteramos la mezcla en equilibrio introduciendo en el matraz de 10,0 L, 1,00 mol más de SO_3 (Figura 15.6b). ¿Cómo se modificarán las cantidades de las especies reaccionantes para restablecer el equilibrio?

Según el principio de Le Châtelier, si el sistema tiene que contrarrestar parcialmente una acción consistente en aumentar la concentración de equilibrio de una de las especies reaccionantes, debe hacerlo favoreciendo la reacción en la que se consume esta especie. Esta es la reacción *inversa*, la conversión de parte del SO_3 añadido en SO_2 y O_2. En el nuevo equilibrio habrá cantidades mayores que en el equilibrio original de todas las sustancias, aunque la cantidad adicional de SO_3 será menor que la cantidad de 1,00 mol que se añadió.



▲ FIGURA 15.6
Alteración de las condiciones de equilibrio por modificación de la cantidad de un reactivo

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g),\; K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\text{ K}$$

(a) Condiciones iniciales de equilibrio. **(b)** Alteración causada por la adición de 1,00 mol de SO_3. **(c)** Nuevas condiciones de equilibrio. La cantidad de SO_3 en la nueva mezcla en equilibrio: 1,46 mol, es mayor que la original de 0,68 mol, pero es menor que inmediatamente después de añadir 1,00 mol de SO_3. El efecto de la adición de SO_3 a la mezcla en equilibrio se compensa *parcialmente* cuando se restablece el equilibrio.

Otra manera de examinar este efecto es evaluando el cociente de reacción inmediatamente después de añadir el SO_3.

Equilibrio original | *Después de la alteración*

$$Q_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2]^2[O_2]} = K_c \qquad Q_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2]^2[O_2]} > K_c$$

EJEMPLO 15.6 Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto de la adición de un reactivo a una mezcla en equilibrio

Indique el efecto de la adición de $H_2(g)$ a una mezcla en equilibrio a volumen constante de N_2, H_2 y NH_3.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Planteamiento

Cuando se perturba un sistema en equilibrio añadiendo uno o más reactivos, el sistema responde consumiendo parte del reactivo añadido.

Resolución

La acción de aumentar la $[H_2]$ favorece la reacción directa y un desplazamiento de la situación de equilibrio hacia la derecha. Sin embargo, solamente se consume en esta reacción una parte del H_2 añadido.

Solución

Cuando se restablece el equilibrio, hay más H_2 presente que originalmente. La cantidad de NH_3 será también mayor, pero la cantidad de N_2 será *menor*. Tendrá que consumirse parte del N_2 original para convertir parte del H_2 añadido en NH_3.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el efecto de añadir $O_2(g)$ cuando la reacción $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$, está en equilibrio a volumen constante?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La calcinación de la caliza (descomposición por calentamiento), $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, es el proceso comercial para obtener cal viva, CaO(s). Una vez establecido el equilibrio en un recipiente a volumen y temperatura constantes, ¿qué efecto causará en las cantidades de los materiales en equilibrio la *adición* de **(a)** CaO; **(b)** $CO_2(g)$; **(c)** $CaCO_3(s)$?

Cuando se añade cualquier cantidad de SO_3 a una mezcla en equilibrio a volumen constante, Q_c se hace mayor que K_c. Tiene lugar un cambio neto en el sentido en que disminuye $[SO_3]$, es decir, hacia la izquierda, en el sentido inverso. Observe que $[SO_2]$ y $[O_2]$ aumentan en la reacción en el sentido inverso, con la consiguiente disminución del valor de Q_c.

Efecto sobre el equilibrio de las modificaciones de la presión o el volumen

Hay tres maneras de modificar la presión de una mezcla en equilibrio a temperatura constante.

1. **Añadiendo o extrayendo un reactivo o producto gaseoso.** El efecto de estas acciones sobre la situación de equilibrio es simplemente el debido a la adición o eliminación de un componente de la reacción, como se acaba de describir.
2. **Añadiendo un gas inerte a la mezcla de reacción a volumen constante.** Esta acción tiene el efecto de aumentar la presión *total*, pero las presiones parciales de las especies reaccionantes no se modifican. La adición de un gas inerte a una mezcla en equilibrio a volumen constante, no tiene efecto sobre la situación de equilibrio.
3. **Modificando la presión por cambio del volumen del sistema.** La presión puede aumentarse disminuyendo el volumen del sistema o puede disminuirse aumentando el volumen del sistema. Así el efecto de un cambio de presión puede considerarse como el de un cambio de volumen.

Examinemos en primer lugar la tercera situación. Considere de nuevo la formación de $SO_3(g)$ a partir de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\text{ K}$$

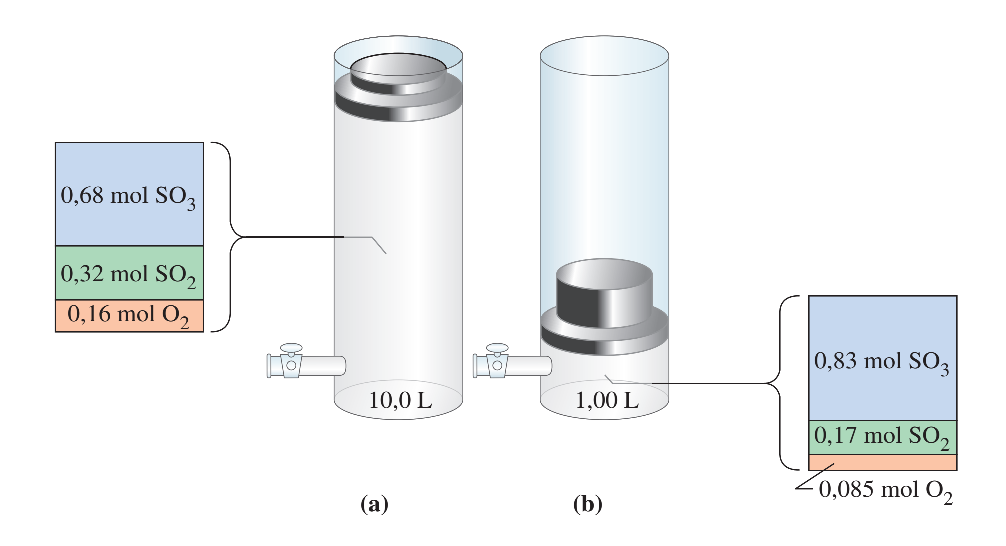
La mezcla en equilibrio de la Figura 15.7(a) experimenta una reducción de su volumen hasta una décima parte del volumen original mediante un aumento de la presión externa. Para ver cómo se modifican las cantidades de equilibrio de los gases, volvamos a escribir la expresión de la constante de equilibrio en la forma

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(n_{SO_3}/V)^2}{(n_{SO_2}/V)^2(n_{O_2}/V)} = \frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})} \times V = 2{,}8 \times 10^2 \qquad \textbf{(15.23)}$$

En la Ecuación (15.23) puede verse que si el V se *reduce* en un factor de 10, la razón

$$\frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})}$$

debe *aumentar* en un factor de 10. De esta manera se restablece el valor de K_c, como debe ocurrir cuando se recupera el equilibrio. Hay solo una manera de aumentar el valor de la razón de moles; el número de moles de SO_3 debe aumentar y el número de moles



◀ FIGURA 15.7
Efecto de un cambio de presión sobre el equilibrio para la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

Un aumento de la presión externa hace que disminuya el volumen de la mezcla de reacción y se desplace el equilibrio «hacia la derecha» (*véase* en el Ejercicio 77 un cálculo de las nuevas cantidades de equilibrio).

de SO_2 y O_2 debe disminuir. El equilibrio se desplaza en el sentido de producir más SO_3, es decir, hacia la derecha.

Observe que en la reacción (15.11), tres moles del *gas* del lado izquierdo producen dos moles del *gas* del lado derecho. Cuando se comparan a la misma temperatura y presión, dos moles de SO_3(g) ocupan un volumen menor que una mezcla de dos moles de SO_2(g) y un mol de O_2(g). A partir de este hecho y de la observación que una disminución de volumen en la Ecuación (15.23) favorece la producción de más SO_3, podemos formular una proposición que es especialmente fácil de aplicar.

> Cuando *disminuye* el volumen de una mezcla de gases en equilibrio, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se producen *un número menor de moles de gases.* Cuando el volumen *aumenta*, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un *número mayor de moles de gases*.

RECUERDE

que un gas inerte no modifica una situación de equilibrio si el gas se añade al sistema manteniendo constante el volumen, pero sí puede modificarla si se añade a presión constante.

La Figura 15.7 indica una manera de disminuir el volumen de la mezcla gaseosa en equilibrio, por aumento de la presión externa. Una manera de aumentar el volumen es por reducción de la presión externa. Otra manera consiste en trasladar la mezcla de equilibrio de su recipiente original a otro de mayor volumen. Un tercer método consiste en añadir un gas inerte a *presión constante*; el volumen de la mezcla debe aumentar para hacer sitio al gas que se añade. El efecto sobre el equilibrio es el mismo, sin embargo, para los tres métodos: el equilibrio se desplaza en el sentido de la reacción correspondiente a la producción del mayor número de moles de gas.

Los equilibrios entre fases condensadas no se alteran mucho por las modificaciones de la presión externa porque los sólidos y los líquidos no se comprimen fácilmente. Además no puede establecerse si estas modificaciones favorecen la reacción directa o inversa simplemente examinando la ecuación química.

15.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se añade 1,00 mol del gas inerte argón a la reacción hipotética A(g) + B(g) $\rightleftharpoons$ C(g). Además, el volumen del recipiente disminuye. Según el principio de Le Chatelier, ¿se desplazará el equilibrio hacia la derecha o hacia la izquierda? Justifique la respuesta.

EJEMPLO 15.7 Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto del cambio de volumen

Una mezcla de N_2(g), H_2(g) y NH_3(g) en equilibrio se traslada desde un matraz de 1,50 L a otro de 5,00 L ¿En qué sentido ocurrirá el cambio neto al restablecerse el equilibrio?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Planteamiento

Como el volumen aumenta, la reacción se desplazará en la dirección en que aumente el número de moles de gas.

Resolución

Cuando se traslada la mezcla gaseosa al matraz mayor, disminuyen las presiones parciales de cada uno de los gases y la presión total. Se llega a la misma conclusión, ya sea pensando en una disminución de presión o en un aumento de volumen. El equilibrio se desplaza de manera que se produzca un número mayor de moles de gas. Parte del NH_3 original se descompone dando N_2 y H_2. Al restablecerse el equilibrio, se produce un cambio neto en el sentido de la reacción inversa, hacia la izquierda.

Conclusión

Tanto si pensamos en una disminución de la presión como si pensamos en un aumento de volumen, la conclusión es la misma.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ está en equilibrio en una botella de 3,00 L. ¿Cómo se modificarían las concentraciones de N_2O_4(g) y NO_2(g) si la presión se duplicase, es decir, si el volumen de la botella disminuyese hasta 1,50 L?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cómo se modifica la cantidad de $H_2(g)$ producido en el equilibrio de la reacción de desplazamiento agua-gas al cambiar la presión total del gas o el volumen del sistema? Razone su respuesta.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

15.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La siguiente reacción se encuentra en equilibrio a 700 °C.

$$2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$$

Indique si es falsa, cierta o imposible de evaluar con la información dada, cada una de las siguientes afirmaciones:

(a) Si se permite a la mezcla en equilibrio expandirse en un recipiente mayor, previamente evacuado, la fracción molar de H_2 aumentará.
(b) Si se introducen en el recipiente algunos moles de Ar(g), las cantidades de H_2S y CH_4 aumentarán.
(c) Si la mezcla en equilibrio se enfría a 100 °C, las fracciones molares de los cuatro gases probablemente cambiarán.
(d) Si la mezcla en equilibrio se introduce en un recipiente más pequeño, las presiones parciales de los cuatro gases aumentarán.

Efecto de la temperatura sobre el equilibrio

Podemos pensar en la modificación de la temperatura de una mezcla en equilibrio ya sea suministrándole calor (elevando la temperatura) o extrayéndole calor (disminuyendo la temperatura). Según el principio de Le Châtelier, el suministro de calor favorece la reacción en la que se absorbe calor (reacción *endotérmica*) y la extracción de calor favorece la reacción en la que se desprende calor (reacción *exotérmica*). Expresado en función de las modificaciones de temperatura,

El aumento de la temperatura de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la reacción *endotérmica*. *El descenso de la temperatura* ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción *exotérmica*.

El principal efecto de la temperatura sobre el equilibrio es la modificación del valor de la constante de equilibrio. En el Capítulo 19 aprenderemos a calcular constantes de equilibrio en función de la temperatura. Por ahora nos limitaremos a hacer predicciones cualitativas.

EJEMPLO 15.8 Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio

Considere la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -197{,}8\ \text{kJ/mol}$$

¿Cuándo será mayor la cantidad de $SO_3(g)$ formado a partir de unas determinadas cantidades de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$, a temperaturas altas o bajas?

Planteamiento

Pensemos en la perturbación producida por el cambio de temperatura. En general, un aumento de temperatura produce un desplazamiento en la dirección de la reacción endotérmica.

Resolución

El signo de ΔH° nos dice que la reacción directa es exotérmica. Por tanto, la reacción inversa es endotérmica. En este caso, un aumento de temperatura favorece la reacción inversa y una disminución de la temperatura favorecerá la reacción directa. La conversión de SO_2 a SO_3 está favorecida a *bajas* temperaturas.

(continúa)

Conclusión

Asegúrese de no confundir los desplazamientos del equilibrio con cambios de las velocidades de reacción resultantes del cambio de temperatura. Los equilibrios de las reacciones exotérmicas y endotérmicas se desplazan de forma *diferente* cuando aumenta la temperatura, pero las velocidades de las reacciones exotérmicas y endotérmicas, *ambas aumentan* al aumentar la temperatura. Los cambios de temperatura son algo diferentes a los otros cambios discutidos en esta Sección. Los cambios de temperatura producen un desplazamiento en la posición de equilibrio y cambios en el valor de la constante de equilibrio. La dependencia de K con la temperatura se estudia en el Capítulo 19.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tiene $\Delta H° = +57{,}2$ kJ/mol. ¿Cuándo será mayor la cantidad de $NO_2(g)$ formado a partir del $N_2O_4(g)$, a temperaturas altas o bajas?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La entalpía de formación del NH_3 es $\Delta_f H°[NH_3(g)] = -46{,}11$ kJ/mol.¿A qué temperatura será mayor la concentración del NH_3 en equilibrio en una mezcla con sus elementos, a 100 o a 300 °C? Razone su respuesta.

▲ **El ácido sulfúrico se produce a partir de SO_3**

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(aq)$$

En la producción comercial de ácido sulfúrico se utiliza el catalizador V_2O_5(s) para acelerar la conversión de SO_2 en SO_3. La columna con aspecto de humo que sale de la torre de enfriamiento del fondo, es vapor de agua.

Efecto de un catalizador sobre el equilibrio

Un catalizador en una mezcla de reacción acelera tanto la reacción directa como la inversa. El equilibrio se alcanza con más rapidez, pero el catalizador no modifica las cantidades de equilibrio. Considere de nuevo la reacción (15.11)

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\text{ K}$$

Para un conjunto de condiciones de reacción dadas, las cantidades de equilibrio de SO_2, O_2 y SO_3 tienen valores fijos. Esto se cumple si la reacción se lleva a cabo como reacción homogénea lenta, como reacción catalizada en fase gaseosa o como reacción heterogénea sobre la superficie de un catalizador. Dicho de otra manera, la presencia del catalizador no modifica el valor numérico de la constante de equilibrio.

Tenemos ahora que hacer compatibles dos ideas sobre los catalizadores, una expuesta en el capítulo anterior y otra procedente de esta discusión.

- La función de un catalizador es la sustitución del mecanismo de una reacción por otro con una energía de activación menor.
- Un catalizador no modifica la situación de equilibrio en una reacción reversible.

Consideradas conjuntamente, estas dos afirmaciones deben significar que una situación de equilibrio es *independiente* del mecanismo de la reacción. Así que, aunque hemos descrito el equilibrio en términos de dos reacciones opuestas que transcurren a la misma velocidad, no tenemos que preocuparnos de la cinética de las reacciones químicas cuando estamos trabajando con el concepto de equilibrio. Esta observación es otro indicio más del carácter termodinámico de la constante de equilibrio, como veremos más ampliamente en el Capítulo 19.

15.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dos estudiantes están realizando el mismo experimento en el que una reacción endotérmica alcanza rápidamente el equilibrio. El estudiante A hace la reacción en un vaso, sobre la mesa del laboratorio, mientras que el estudiante B mantiene el vaso en la mano mientras se produce la reacción. Suponiendo que todas las demás variable son iguales, ¿qué estudiante obtendrá más producto? Justifique la respuesta.

15.7 Cálculos de equilibrios. Ejemplos ilustrativos

Estamos ahora preparados para abordar el problema de describir en términos cuantitativos la situación de equilibrio en una reacción reversible. Parte del enfoque utilizado puede tener una apariencia extraña a primera vista por sus contenidos de álgebra. Pero mientras se adapta a esta nueva «estrategia» no pierda de vista que continuamos utilizando conceptos importantes y ya familiares como, por ejemplo, masas molares, molaridades y factores estequiométricos procedentes de la ecuación ajustada.

Los cinco ejemplos numéricos que veremos a continuación aplican los principios generales del equilibrio ya descritos en el capítulo. Los cuatro primeros se refieren a gases y el quinto se ocupa del equilibrio en una disolución acuosa. (El estudio de los equilibrios en disolución acuosa es el tema principal de los siguientes tres capítulos.) Todos los ejemplos incluyen unas conclusiones que resumen las características fundamentales de los calculos de equilibrio de cada tipo de problemas. Puede que desee repasar estas conclusiones de vez en cuando al estudiar capítulos posteriores.

El Ejemplo 15.9 es relativamente sencillo. Explica cómo determinar la constante de equilibrio de una reacción cuando se conocen las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.

El Ejemplo 15.10 es algo más complicado. Sigue determinando la constante de equilibrio de una reacción, pero con otro tipo de información. Se dan las concentraciones iniciales de todos los reactivos y productos y la concentración de equilibrio de solo uno de ellos. Este caso requiere un poco de álgebra y llevar bien las cuantas de las concentraciones. Se introduce un sistema tabular, llamado **tablas ICE**, para registrar los cambios de concentración de los reactivos y productos. La tabla contiene la concentración *inicial*, su *cambio* y la *concentración de equilibrio*, para cada especie. Es una ayuda que se utilizará en los próximos tres capítulos.

EJEMPLO 15.9 Determinación del valor de K_c a partir de las cantidades de sustancia en el equilibrio

El tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4(l), es un componente importante de los combustibles de cohetes, utilizado por ejemplo, como oxidante de la hidracina líquida en el cohete Titán. A 25 °C, el N_2O_4 es un gas incoloro, que se disocia parcialmente en NO_2, un gas marrón rojizo. El color de una mezcla en equilibrio de estos dos gases depende de sus proporciones relativas, que a su vez dependen de la temperatura (*véase* la Figura 15.8).

◀ Estructuras de Lewis del N_2O_4 y del NO_2 (g)
El dióxido de nitrógeno es un radical libre que se combina según una reacción exotérmica dando tetróxido de dinitrógeno.

(continúa)

(a)

(b)

◀ FIGURA 15.8
El equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$
(a) A las temperaturas del hielo seco el N_2O_4 existe como sólido. El gas en equilibrio con el sólido es en su mayor parte N_2O_4 incoloro con trazas del gas marrón NO_2. **(b)** Cuando se calienta a temperatura ambiente o superior, el N_2O_4 se funde y se evapora. La proporción de $NO_2(g)$ en el equilibrio aumenta con respecto a la existente a temperatura baja y la mezcla en equilibrio de $N_2O_4(g)$ y $NO_2(g)$ tiene un color marrón rojizo.

El equilibrio se establece según la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ a 25 °C. Las cantidades que hay de los dos gases en un recipiente de 3,00 L son 7,64 g de N_2O_4 y 1,56 g de NO_2. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

Planteamiento

Nos dan las cantidades en el equilibrio (en masa) de los reactivos y productos, junto con el volumen del recipiente de reacción. Utilizaremos estos datos para determinar las concentraciones en el equilibrio para introducirlas en la expresión de la constante de equilibrio.

Resolución

Convierta la masa de N_2O_4 a moles.

$$\text{mol } N_2O_4 = 7{,}64 \text{ g } N_2O_4 \times \frac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92{,}01 \text{ g } N_2O_4} = 8{,}303 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Calcule $[N_2O_4]$ en mol/L.

$$[N_2O_4] = \frac{8{,}303 \times 10^{2} \text{ mol}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}0277 \text{ M}$$

Convierta la masa de NO_2 a moles.

$$\text{mol } NO_2 = 1{,}56 \text{ g } NO_2 \times \frac{1 \text{ mol } NO_2}{46{,}01 \text{ g } NO_2} = 3{,}391 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Calcule $[NO_2]$ en mol/L.

$$[NO_2] = \frac{3{,}391 \times 10^{-2}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}0113 \text{ M}$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio y sustituya las concentraciones de equilibrio. Calcule K_c.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0{,}0113)^2}{(0{,}0277)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

Conclusión

Las magnitudes de la expresión de K_c son las *concentraciones en moles por litro* en el equilibrio, no simplemente cantidades de equilibrio en moles o masas en gramos. Es conveniente organizar todos los datos de equilibrio y etiquetarlos adecuadamente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se establece el equilibrio para la reacción $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$, encontrándose que, a 1405 K y en un matraz de 3,00 L, hay 0,11 mol de $S_2(g)$, 0,22 mol de $H_2(g)$ y 2,78 mol de $H_2S(g)$. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En el equilibrio a 25 °C para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, $K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$. Si $[NO_2] = 0{,}0236$ M en un matraz de 2,26 L, ¿cuántos gramos de N_2O_4 hay también presentes?

EJEMPLO 15.10 Determinación del valor de K_p a partir de las cantidades de sustancia iniciales y de equilibrio. Relación entre K_c y K_p

El equilibrio entre $SO_2(g)$, $O_2(g)$ y $SO_3(g)$ es importante en la producción de ácido sulfúrico. Cuando se introduce una muestra de 0,0200 mol de SO_3 en un recipiente de 1,52 L a 900 K en el que se ha hecho el vacío, se encuentra que en el equilibrio hay presentes 0,0142 mol de SO_3. ¿Cuál es el valor de K_p para la disociación del SO_3 a 900 K?

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = ?$$

Planteamiento

Determinemos primero K_c para convertirla en K_p por medio de la Ecuación (15.16). En la tabla ICE a continuación, el término clave es la cantidad de SO_3: si su evolución es de 0,0200 mol a 0,0142 mol, significa que se han disociado 0,0058 mol de SO_3. El *signo negativo* (−0,0058 mol) indica que esta cantidad de SO_3 se consume en el establecimiento del equilibrio. En la línea llamada «cambios» se muestran también las variaciones de las cantidades de SO_2 y O_2, relacionadas con la variación de la cantidad de SO_3. Para esto, utilizaremos los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada: 2, 2 y 1. Es decir, se producen *dos* moles de SO_2 y *un* mol de O_2 por cada *dos* moles de SO_3 disociados.

Resolución

Reacción:	**$2\,SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2\,SO_2(g)$**	+	**$O_2(g)$**
cantidades iniciales:	0,0200 mol		0,00 mol		0,00 mol
cambios:	−0,0058 mol		+0,0058 mol		+0,0029 mol
cantidades equilibrio:	0,0142 mol		0,0058 mol		0,0029 mol
concentraciones equilibrio:	$[SO_3] = \dfrac{0{,}0142 \text{ mol}}{1{,}52 \text{ L}}$;		$[SO_2] = \dfrac{0{,}0058 \text{ mol}}{1{,}52 \text{ L}}$;		$[O_2] = \dfrac{0{,}0029 \text{ mol}}{1{,}52 \text{ L}}$
	$[SO_3] = 9{,}34 \times 10^{-3}$ M;		$[SO_2] = 3{,}8 \times 10^{-3}$ M;		$[O_2] = 1{,}9 \times 10^{-3}$ M

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(3{,}8 \times 10^{-3})^2(1{,}9 \times 10^{-3})}{(9{,}34 \times 10^{-3})^2} = 3{,}1 \times 10^{-4}$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n_{gas}} = 3{,}1 \times 10^{-4}\,(0{,}0821 \times 900)^{(2+1)-2}$$
$$= 3{,}1 \times 10^{-4}\,(0{,}0821 \times 900)^1 = 2{,}3 \times 10^{-2}$$

Conclusión

La ecuación química de una reacción reversible sirve para establecer la expresión de la constante de equilibrio, y para definir los factores de conversión (factores estequiométricos) que relacionan las magnitudes de equilibrio de una especie con las magnitudes de equilibrio de las otras.

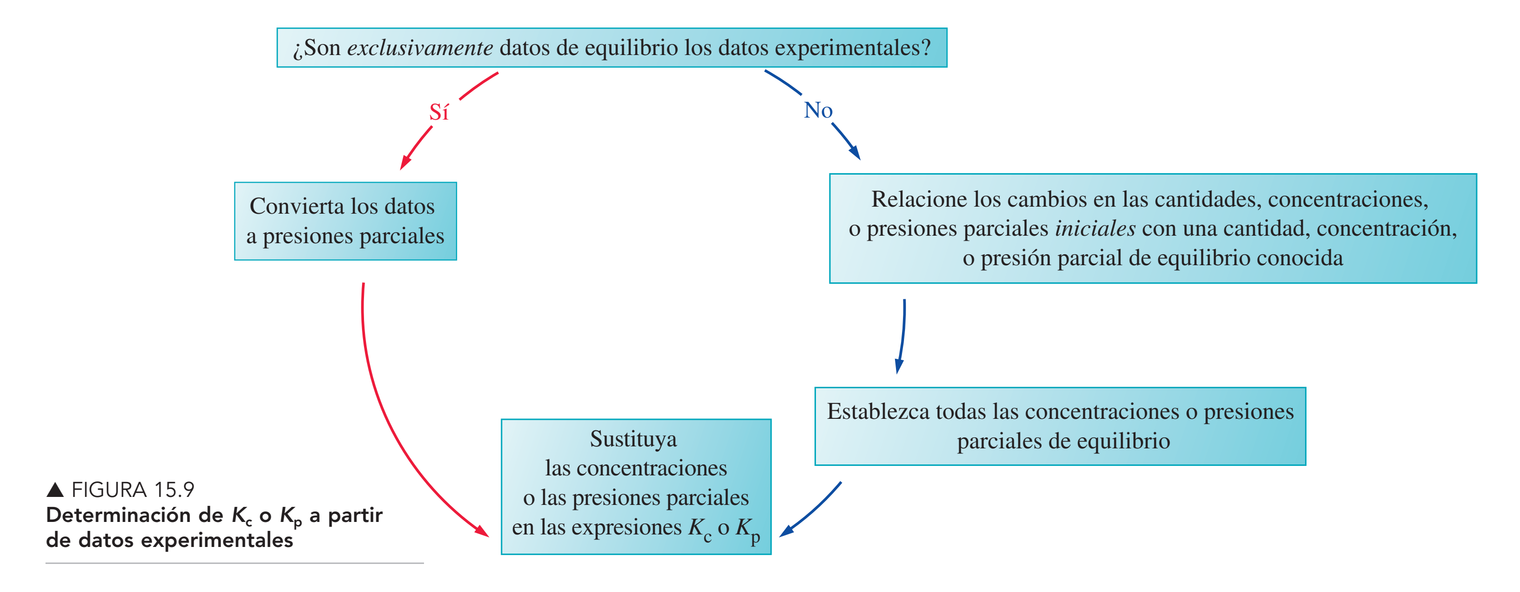
Para equilibrios en fase gaseosa, podemos usar K_c o K_p. En general, si hay datos de cantidades de sustancia y volúmenes, es fácil trabajar con K_c. Si hay datos de presiones parciales, se trabaja con K_p. Tanto en un caso como en otro, debemos basar estas expresiones en una ecuación química concreta, no en ecuaciones utilizadas en otras situaciones.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se llena con 1,86 mol de NOBr. Después de alcanzarse el equilibrio a 25 °C, se encuentra que hay 0,082 mol de Br_2. Determine K_c y K_p para la reacción $2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se introducen en un matraz de 1,52 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 0,100 mol de SO_2 y 0,100 mol de O_2 a 900 K. Cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra que hay 0,0916 mol de SO_3. Utilice estos datos para determinar K_p para la reacción $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$.

En la Figura 15.9 se resumen los métodos utilizados en los Ejemplos 15.9 y 15.10. El Ejemplo 15.11 demuestra que frecuentemente podemos obtener bastante información sobre un sistema en equilibrio, a partir de solamente la constante de equilibrio y la ecuación de la reacción.

El Ejemplo 15.12 utiliza de nuevo el formato ICE pero con una variación. Esta vez conocemos el valor de la constante de equilibrio y las cantidades iniciales de reactivos, pero no tenemos ninguna información acerca de las cantidades de los reactivos o los productos en el equilibrio. Esto significa que no sabemos cuanto cambiarán los valores iniciales. Por ello utilizaremos una «x» en esta parte de la tabla. El planteamiento será bastante algebraico; de hecho, debemos resolver una ecuación de segundo grado para obtener la solución.



▲ FIGURA 15.9
Determinación de K_c o K_p a partir de datos experimentales

EJEMPLO 15.11 Determinación de las presiones parciales y de la presión total de equilibrio a partir de un valor de K_p

El hidrógeno sulfuro de amonio, $NH_4HS(s)$, se utiliza en el revelado de fotografías, es inestable y se descompone a temperatura ambiente.

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad K_p = 0{,}108 \text{ a } 25\ °C$$

Se introduce una muestra de $NH_4HS(s)$ en un recipiente a 25 °C, en el que se ha hecho el vacío. ¿Cuál es la presión total del gas en el equilibrio?

Planteamiento

Empezaremos escribiendo la expresión de la constante de equilibrio en función de la presión. El punto clave es reconocer que la presión de amoníaco es igual a la presión de sulfuro de hidrógeno. Esto nos permitirá determinar la presión de amoníaco y de sulfuro de hidrógeno.

Resolución

Para esta reacción, K_p es el producto de las presiones parciales de equilibrio de $NH_3(g)$ y $H_2S(g)$, expresadas en atmósferas. (No hay término para el NH_4HS porque es un sólido). Además, como estos gases se producen en cantidades equimolares, $P_{NH_3} = P_{H_2S}$.

$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S}) = 0{,}108$$
$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S}) = (P_{NH_3})(P_{NH_3}) = (P_{NH_3})^2 = 0{,}108$$

Calculemos primero P_{NH_3} (observe que aparece la unidad atm porque en la expresión del equilibrio está incluida implícitamente $P°$).

$$P_{NH_3} = \sqrt{0{,}108} = 0{,}329 \text{ atm} \qquad P_{H_2S} = P_{NH_3} = 0{,}329 \text{ atm}$$

La presión total es:

$$P_{tot} = P_{NH_3} + P_{H_2S} = 0{,}329 \text{ atm} + 0{,}329 \text{ atm} = 0{,}658 \text{ atm}$$

Conclusión

Cuando se utilizan expresiones de K_p, establezca las relaciones entre las presiones parciales de los reactivos. Si se necesita relacionar la presión total con las presiones parciales de los reactivos, debemos ser capaces de hacerlo con las relaciones introducidas en el Capítulo 6, Ecuaciones (6.15), (6,16) y (6.17).

EJEMPLO PRÁCTICO A: El hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio) se descompone a temperaturas altas y es una de las fuentes de $CO_2(g)$ cuando este compuesto se utiliza en la cocción de alimentos en hornos.

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad K_p = 0{,}231 \text{ a } 100\ °C$$

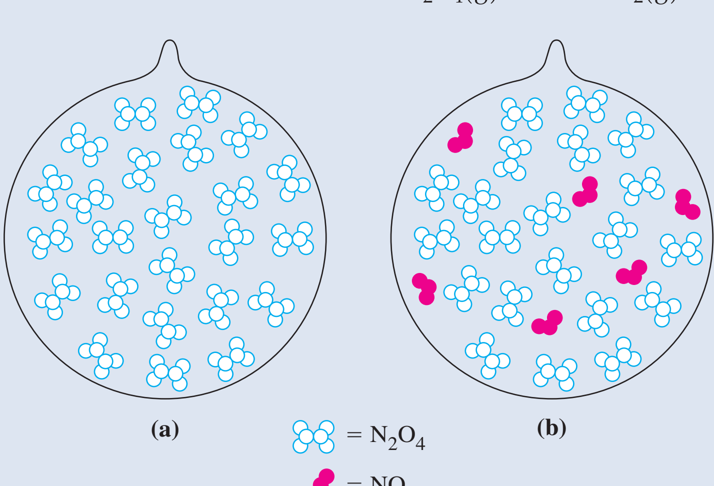
¿Cuál es la presión parcial del $CO_2(g)$ cuando se alcanza este equilibrio a partir de $NaHCO_3(s)$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si se añade suficiente $NH_3(g)$ al recipiente del Ejemplo 15.11 para elevar su presión parcial de equilibrio hasta 0,500 atm, ¿cuál será la presión *total* del gas cuando se restablezca el equilibrio?

EJEMPLO 15.12 Cálculo de las concentraciones de equilibrio a partir de las condiciones iniciales

Se deja que una muestra de 0,0240 mol de N_2O_4(g) alcance el equilibrio con NO_2(g) en un matraz de 0,372 L a 25 °C. Calcule la cantidad de N_2O_4 presente en el equilibrio (Figura 15.10).

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\ °C$$



◀ FIGURA 15.10
Equilibrio en la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

a 25 °C. Ilustración del Ejemplo 15.12.
Cada una de las «moléculas» dibujadas representa 0,001 mol. **(a)** Inicialmente la ampolla contiene 0,024 mol de N_2O_4, representados por 24 «moléculas». **(b)** Al alcanzarse el equilibrio se han disociado algunas moléculas de N_2O_4 dando NO_2. Las 21 «moléculas» de N_2O_4 y las 6 de NO_2 corresponden a 0,021 mol de N_2O_4 y 0,006 mol de NO_2 en equilibrio.

Planteamiento

Necesitamos determinar la cantidad de N_2O_4 que se disocia al establecerse el equilibrio. Introducimos por primera vez una incógnita algebraica, x. Suponga que hacemos x = cantidad de N_2O_4 en moles que se disocia. En la siguiente tabla ICE introducimos el valor $-x$ en la fila de «cambios». La cantidad de NO_2 producida es $+2x$ porque el coeficiente estequiométrico del NO_2 es 2 y el del N_2O_4 es 1.

Resolución

Reacción:	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,NO_2(g)$
cantidades iniciales:	0,0240 mol		0,00 mol
cambios:	$-x$ mol		$+2x$ mol
cantidades equilibrio:	$(0{,}0240 - x)$ mol		$2x$ mol
concentraciones equilibrio:	$[N_2O_4] = (0{,}0240 - x)$ mol/0,372 L		$[NO_2] = 2x$ mol/0,372 L

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{0{,}372}\right)^2}{\left(\frac{0{,}0240 - x}{0{,}372}\right)} = \frac{4x^2}{0{,}372(0{,}0240 - x)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 = 4{,}12 \times 10^{-5} - (1{,}71 \times 10^{-3})x$$

$$x^2 + (4{,}28 \times 10^{-4})x - 1{,}03 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4{,}28 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}03 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}83 \times 10^{-7}) + 4{,}12 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$x = \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{4{,}14 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm 6{,}43 \times 10^{-3}}{2}$$

(continúa)

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} + 6{,}43 \times 10^{-3}}{2} = \frac{6{,}00 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= 3{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4$$

La cantidad de N_2O_4 en el equilibrio es $(0{,}0240 - x) = (0{,}0240 - 0{,}0030) =$ 0,0210 mol N_2O_4.

Conclusión

Cuando necesite introducir una incógnita x en un cálculo de equilibrio, siga los siguientes pasos:

- Introduzca x en el esquema ICE en la fila de «cambios»;
- Decida qué cambio es llamado x, la cantidad consumida de un reactivo o la formada de un producto. Generalmente se elige la especie que tiene el coeficiente estequiométrico más pequeño en la ecuación química ajustada;
- Utilice factores estequiométricos para relacionar los otros cambios con x, es decir, $2x$, $3x$, …);
- Considere las cantidades de equilibrio = cantidades iniciales + «cambios». (Si ha asignado correctamente los signos a los cambios, las cantidades de equilibrio también serán correctas.)
- Después de sustituir en la expresión de la constante de equilibrio suele obtenerse una ecuación de segundo grado en x y a veces se obtiene una ecuación de grado superior. En el Apéndice A.3 se indica un método directo para resolver estas ecuaciones.

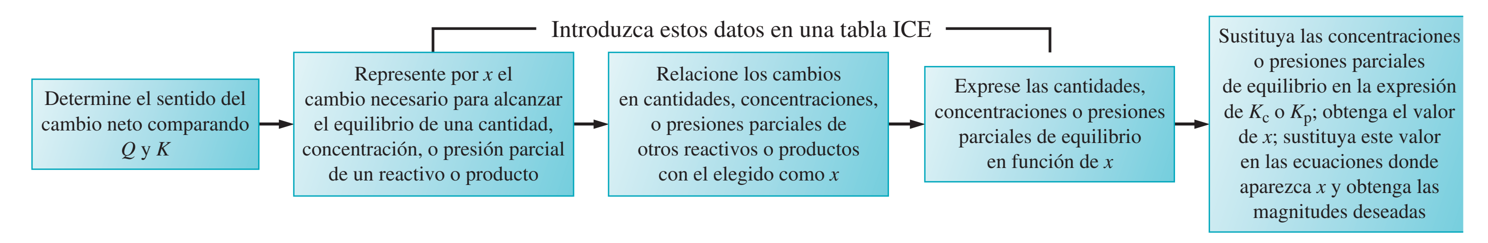
Cualquiera puede resolver una ecuación de segundo grado, pero pocos pueden resolver ecuaciones de grado superior. Si se obtiene una ecuación cúbica o de grado más alto, es razonable introducir alguna aproximación que la simplifique.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Si se introducen 0,150 mol de $H_2(g)$ y 0,200 mol de $I_2(g)$ en un matraz de 15,0 L a 445 °C y se deja que alcancen el equilibrio, ¿cuántos moles de IH(g) habrá?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50{,}2 \text{ a } 445\,°C$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Suponga que la mezcla en equilibrio del Ejemplo 15.12 se transfiere a un matraz de 10,0 L. **(a)** ¿aumentará o disminuirá la cantidad del N_2O_4 en el equilibrio? Razone su respuesta. **(b)** Calcule el número de moles de N_2O_4 en el nuevo equilibrio.

Nuestro último ejemplo es similar al anterior, pero con una pequeña complicación: inicialmente no sabemos si el cambio neto al establecerse el equilibrio transcurre hacia la derecha o hacia la izquierda. Podemos saberlo utilizando el cociente de reacción, Q_c y procediendo como se indica en la Figura 15.11. Además como los reactivos y productos están disueltos, podemos trabajar exclusivamente con concentraciones para formular la expresión de K_c.



▲ FIGURA 15.11
Determinación de las concentraciones y presiones parciales de equilibrio

EJEMPLO 15.13 Utilización del cociente de reacción, Q_c en un cálculo de equilibrio

Se añade plata sólida a una disolución con las siguientes concentraciones iniciales: [Ag+] = 0,200 M, $[Fe^{2+}]$ = 0,100 M, y $[Fe^{3+}]$ = 0,300 M. Tiene lugar la siguiente reacción reversible.

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \qquad K_c = 2{,}98$$

¿Cuáles son las concentraciones de los iones cuando se establece el equilibrio?

(continúa)

Planteamiento

Como todos los reactivos y productos están presentes inicialmente, podemos utilizar el cociente de reacción Q_c para determinar el sentido en el que tiene lugar el cambio neto.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{0{,}300}{(0{,}200)(0{,}100)} = 15{,}0$$

Como Q_c (15,0) es mayor que K_c (2,98), el cambio neto debe tener lugar en el sentido de la reacción inversa, *hacia la izquierda*. Llamemos x al cambio en la molaridad de Fe^{3+}. Como el cambio neto tiene lugar *hacia la izquierda*, consideramos positivos los cambios de las especies del lado izquierdo de la ecuación y negativos los del lado derecho.

Resolución

Reacción:	$Ag^+(aq)$	+	$Fe^{2+}(aq)$	$\rightleftharpoons$	$Ag(s)$ + $Fe^{3+}(aq)$
concentraciones iniciales:	0,200 M		0,100 M		0,300 M
cambios:	$+x$ M		$+x$ M		$-x$ M
concentraciones equilibrio:	$(0{,}200 + x)$ M		$(0{,}100 + x)$ M		$(0{,}300 - x)$ M

$$K_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

Esta ecuación que resuelve en el Apéndice A.3, es una ecuación de segundo grado con la solución aceptable $x = 0{,}11$. Para obtener las concentraciones de equilibrio, sustituimos el valor de x en los términos de la tabla de datos.

$$[Ag^+]_{equil} = 0{,}200 + 0{,}11 = 0{,}31\ M$$
$$[Fe^{2+}]_{equil} = 0{,}100 + 0{,}11 = 0{,}21\ M$$
$$[Fe^{3+}]_{equil} = 0{,}300 - 0{,}11 = 0{,}19\ M$$

Conclusión

Si se han hecho correctamente los cálculos, deberíamos de obtener un valor muy parecido al de K_c cuando se sustituyen las concentraciones de equilibrio *calculadas* en el cociente de reacción, Q_c. Hagámoslo.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}19)}{(0{,}31)(0{,}21)} = 2{,}9 \qquad (K_c = 2{,}98)$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se añade un exceso de Ag(s) a una disolución 1,20 M de Fe^{3+}. Sabiendo que

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \qquad K_c = 2{,}98$$

¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de las especies en disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se prepara una disolución con $[V^{3+}] = [Cr^{2+}] = 0{,}0100$ M y $[V^{2+}] = [Cr^{3+}] = 0{,}150$ M. Tiene lugar la siguiente reacción.

$$V^{3+}(aq) + Cr^{2+}(aq) \rightleftharpoons V^{2+}(aq) + Cr^{3+}(aq) \qquad K_c = 7{,}2 \times 10^2$$

¿Cuáles son las concentraciones de los iones cuando se establece el equilibrio? (*Sugerencia*: se puede simplificar mucho el álgebra extrayendo la raíz cuadrada en ambos miembros de la ecuación en el momento adecuado.)

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

Las reacciones reversibles juegan un importante papel en la conversión de nitrógeno elemental, N_2(g), en compuestos de nitrógeno, tanto en la naturaleza como en la industria. El Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 15, en la página web del Mastering Chemistry se titula «El ciclo del nitrógeno y la síntesis de compuestos nitrogenados», y muestra los procesos naturales e industriales para convertir el nitrógeno elemental en compuestos de nitrógeno.

Resumen

15.1 Equilibrio dinámico El **equilibrio** es la condición en la que se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa de una reacción reversible se igualan. Los procesos físicos y químicos en equilibrio son dinámicos por naturaleza.

15.2 Expresión de la constante de equilibrio Esta situación de equilibrio dinámico se describe por medio de la **expresión de la constante de equilibrio**. La forma de la expresión de la constante de equilibrio se establece a partir de la ecuación química ajustada utilizando actividades para expresar las concentraciones «efectivas» (Ecuación 15.7). El valor numérico obtenido para la constante de equilibrio es la **constante de equilibrio**, K, La constante de equilibrio es adimensional.

15.3 Relaciones entre las constantes de equilibrio Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en orden inverso, la expresión de la constante de equilibrio y el valor de K, se invierten. Cuando dos o más reacciones se acoplan, la constante de equilibrio de la reacción global es el producto de los valores de K de las reacciones individuales. La constante de equilibrio de una reacción puede tener diferentes valores dependiendo de estado de referencia utilizado. Para K_c se utiliza un estado de referencia de concentración, mientras que para, K_p, se utiliza un estado de referencia de presión. La relación entre K_c y K_p se da en la Ecuación (15.16).

15.4 Significado del valor numérico de una constante de equilibrio La magnitud de la constante de equilibrio se puede utilizar para determinar la evolución de una reacción. Para valores grandes de K, la reacción transcurre por completo, y todos los reactivos se transforman en productos. Un valor muy pequeño de la constante de equilibrio, por ejemplo, una potencia de diez grande y negativa, indica que prácticamente no hay conversión de reactivos en productos. Por último, los valores intemedios de la constante de equilibrio, por ejemplo, entre 10^{-10} y 10^{10}, indica que parte de los reactivos se transforman en productos.

15.5 El cociente de reacción, Q. Predicción del sentido del cambio neto El **cociente de reacción,** Q, (Ecuación 15.20) tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio; sin embargo, su valor numérico se determina utilizando las actividades de las condiciones iniciales de la reacción. La comparación del cociente de reacción con la constante de equilibrio permite predecir el sentido del cambio neto que conduce al equilibrio (Figura 15.5). Si $Q < K$ se favorece la reacción directa, significando que cuando se establece el equilibrio, las cantidades de los productos se incrementarán y las cantidades de los reactivos disminuirán. Si $Q > K$, se favorece la reacción inversa hasta que se alcance en equilibrio. Si $Q = K$, no se favorece ni la la reacción directa ni la inversa. Las condiciones iniciales son, de hecho, condiciones de equilibrio.

15.6 Modificación de las condiciones de equilibrio. Principio de Le Châtelier El **principio de Le Châtelier** se utiliza para hacer predicciones cualitativas de los efectos de las distintas variables sobre la situación de equilibrio. Este principio describe cómo se modifica la situación de equilibrio, o como se «desplaza», cuando se altera un equilibrio por adición o eliminación de reactivos o por cambios en el volumen de reacción, la presión externa o la temperatura. Los catalizadores, al acelerar de igual manera la reacción directa y la inversa, no afectan a la situación de equilibrio.

15.7 Cálculos de equilibrios. Ejemplos ilustrativos Para cálculos cuantitativos de equilibrio, se necesitan algunos principios básicos y técnicas algebraicas. Se describe un procedimiento tabular, llamado **tablas ICE**, para seguir la evolución de las concentraciones *iniciales* de los reactivos y productos, los *cambios* de estas concentraciones y las concentraciones de *equilibrio*.

Ejemplo de recapitulación

La principal fuente del gas hidrógeno para la fabricación de amoníaco es esta reacción de reformado del metano a alta temperatura.

$$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g) \qquad \textbf{(15.24)}$$

Se dan también los siguientes datos.

(a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = -40\text{ kJ}; K_c = 1{,}4 \text{ a } 1000\text{ K}$

(b) $CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CH_4(g) \qquad \Delta H° = -230\text{ kJ}; K_c = 190 \text{ a } 1000\text{ K}$

Se deja que una mezcla formada por 1,00 mol de CH_4 y 1,00 mol de H_2O alcance el equilibrio, a 1000 K, en un matraz de 10,0 L. Calcule la cantidad de H_2, en moles, en el equilibrio. ¿Mejoraría el rendimiento si se elevase la temperatura por encima de 1000 K?

Planteamiento

En primer lugar, reunamos todos los datos necesarios para resolver el problema. Como se conocen las cantidades de sustancia y el volumen de reacción, se debe trabajar con la expresión de K_c. Sin embargo, como no se proporciona el valor de K_c para la reacción de interés, tenemos que obtener su valor combinando las dos ecuaciones para las que tenemos datos. De esta forma se obtendrán simultáneamente K_c y ΔH para la reacción de interés.

Para calcular la cantidad de H_2 en el equilibrio se puede utilizar el método ICE, y para valorar el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de H_2 en el equilibrio, se puede aplicar el principio de Le Châtelier.

Resolución

Combinamos las ecuaciones (a) y (b) para obtener los datos necesarios para el problema.

(a)	$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$	$\Delta H = -40$ kJ	$K_c = 1{,}4$
(b)	$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$	$\Delta H = 230$ kJ	$K_c = 1/190$
Global:	$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g)$	$\Delta H = 190$ kJ	$K_c = 1{,}4/190 = 7{,}4 \times 10^{-3}$

A continuación escribimos una tabla ICE en la que x representa el número de moles de CH_4 consumidos al alcanzarse el equilibrio.

Reacción:	$CH_4(g)$	+	$2\,H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO_2(g)$	+	$4\,H_2(g)$
cantidades iniciales:	1,00 mol		1,00 mol		0,00 mol		0,00 mol
cambios:	$-x$ mol		$-2x$ mol		x mol		$4x$ mol
cantidades equilibrio:	$(1{,}00 - x)$ mol		$(1{,}00 - 2x)$ mol		x mol		$4x$ mol
concentraciones equilibrio, M:	$(1{,}00 - x)/10.0$		$(1{,}00 - 2x)/10.0$		$x/10{,}0$		$4x/10{,}0$

Ahora se escribe la expresión de K_c y se sustituyen las concentraciones.

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]^4}{[CH_4][H_2O]^2} = \frac{(x/10{,}0)(4x/10{,}0)^4}{[(1{,}00 - x)/10{,}0][(1{,}00 - 2x)/10{,}0]^2}$$

$$= \frac{x(4x)^4}{100(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2} = 7{,}4 \times 10^{-3}$$

La ecuación anterior se reduce a

$$256x^5 = 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]$$

y luego:

$$256x^5 - 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0 \qquad \textbf{(15.25)}$$

La solución a esta ecuación es $x = 0{,}23$ mol. La cantidad de H_2 en el equilibrio es $4x = 0{,}92$ mol.

Como la reacción es endotérmica ($\Delta H = 190$ kJ/mol), la reacción directa se favorece a altas temperaturas. El rendimiento de H_2 en el equilibrio aumentará si la temperatura se eleva por encima de 1000 K.

Conclusión

La Ecuación (15.25) parece imposible resolver, pero no es así. Puede resolverse de forma bastante simple por el método de aproximaciones sucesivas. Esto se hace en el Apéndice A.3, Ecuación (A.2). Una pista de los posibles valores de x se encuentra en la tabla ICE. Observe que la cantidad de H_2O en el equilibrio es $1{,}00 - 2x$, lo que significa que $x < 0{,}50$; o se consume toda el agua. Este es un buen comienzo para empezar el cálculo aproximado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ciclo de glicólisis contiene diez reacciones bioquímicas. Las dos primeras son:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + ATP(aq) \rightleftharpoons G6P(aq) + ADP(aq) \qquad \Delta H^\circ = -19{,}74\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$G6P(aq) \rightleftharpoons F6P(aq) \qquad \Delta H^\circ = 2{,}84\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Calcule la concentración de equilibrio de F6P(aq) generado en el ciclo de glicólisis a la temperatura normal del cuerpo, 37 °C, cuando se comienza con $[C_6H_{12}O_6(aq)] = 1{,}20 \times 10^{-6}$ M; $[ATP(aq)] = 10^{-4}$ M; y $[ADP(aq)] = 10^{-2}$ M. La constante de equilibrio para la primera reacción es $4{,}630 \times 10^3$; para la segunda reacción es $2{,}76 \times 10^{-1}$. Durante un período febril la temperatura del cuerpo aumenta. ¿Aumentará o disminuirá [G6P] con un aumento de temperatura?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un proceso requiere la adición de 1,00 mol de $Br_2(g)$ a 25 °C para una reacción. La única fuente de bromo en el laboratorio es una botella de bromo líquido. **(a)** Dados los siguientes datos, ¿qué tamaño debe tener el recipiente elegido (en litros) para extraer el $Br_2(g)$ para la reacción? La constante de equilibrio a 298 K para la reacción $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$ es $K = 3{,}30 \times 10^{-29}$. La presión de vapor del bromo líquido es 0,289 atm. **(b)** A 1000 K la constante de equilibrio para la reacción $Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g)$ es $K = 3{,}4 \times 10^{-5}$. ¿qué tamaño debe tener el recipiente (en litros) si la temperatura del vapor se eleva a 1000 K?

Ejercicios

Expresiones de la constante de equilibrio

1. Escriba una ecuación ajustada y la expresión correspondiente de K_c para las reacciones reversibles que se describen a continuación.
(a) El fluoruro de carbonilo, $COF_2(g)$ se descompone en dióxido de carbono y tetrafluoruro de carbono gaseosos.
(b) El cobre metálico desplaza al ion plata(I) de sus disoluciones acuosas, obteniéndose plata metálica y disolución acuosa del ion cobre(II).
(c) El ion peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$ oxida al ion hierro(II) en disolución acuosa a ion hierro(III), reduciéndose a ion sulfato.

2. Escriba una ecuación ajustada y la expresión correspondiente de K_p para las reacciones reversibles que se describen a continuación.
(a) El gas oxígeno oxida al amoníaco gaseoso a nitrógeno gaseoso y vapor de agua.
(b) El gas hidrógeno reduce al dióxido de nitrógeno gaseoso a amoníaco gaseoso y vapor de agua.
(c) El gas nitrógeno reacciona con los sólidos carbonato de sodio y carbono produciéndose cianuro de sodio sólido y monóxido de carbono gas.

3. Escriba expresiones de la constante de equilibrio, K_c, para las reacciones
(a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $Zn(s) + 2\,Ag^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$
(c) $Mg(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons MgCO_3(s) + 2\,OH^-(aq)$

4. Escriba expresiones de la constante de equilibrio, K_p, para las reacciones
(a) $CS_2(g) + 4\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2\,H_2S(g)$
(b) $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2\,Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$
(c) $2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

5. Escriba una expresión de la constante de equilibrio, K_c, para la formación a partir de sus elementos en estado gaseoso de **(a)** 1 mol de $HF(g)$; **(b)** 2 mol de $NH_3(g)$; **(c)** 2 mol de $N_2O(g)$; **(d)** 1 mol de $ClF_3(g)$.

6. Escriba una expresión de la constante de equilibrio, K_p, para la formación a partir de sus elementos en estado gaseoso de **(a)** 1 mol de $NOCl(g)$; **(b)** 2 mol de $ClNO_2(g)$; **(c)** 1 mol de $N_2H_4(g)$; **(d)** 1 mol de $NH_4Cl(g)$.

7. Determine los valores de K_c a partir de los valores de K_p que se dan a continuación.
(a) $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$ $\quad K_p = 2,9 \times 10^{-2}$ a 303 K
(b) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $\quad K_p = 1,48 \times 10^{4}$ a 184 °C
(c) $Sb_2S_3(s) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,Sb(s) + 3\,H_2S(g)$ $\quad K_p = 0,429$ a 713 K

8. Determine los valores de K_p a partir de los valores de K_c que se dan a continuación.
(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $\quad K_c = 4,61 \times 10^{-3}$ a 25 °C
(b) $2\,CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3\,H_2(g)$ $\quad K_c = 0,154$ a 2000 K
(c) $2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4\,H_2(g) + CS_2(g)$ $\quad K_c = 5,27 \times 10^{-8}$ a 973 K

9. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mm Hg. Escriba la expresión de K_p para la vaporización del agua, expresando las presiones en atmósferas. ¿Cuál es el valor de K_c para el proceso de vaporización?

10. Si $K_c = 5,12 \times 10^{-3}$ para el equilibrio establecido entre el benceno líquido y su vapor a 25 °C, ¿cuál es la presión de vapor del C_6H_6, expresada en milímetros de mercurio?

11. Determine K_c para la reacción

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr(g)$$

a partir de la siguiente información a 298 K.

$$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g) \quad K_c = 2,1 \times 10^{30}$$
$$NO(g) + \frac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr(g) \quad K_c = 1,4$$

12. A partir de los siguientes valores de constantes de equilibrio

$$N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) \quad K_c = 2,7 \times 10^{-18}$$
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_c = 4,6 \times 10^{-3}$$
$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \quad K_c = 4,1 \times 10^{-9}$$

determine un valor de K_c para la reacción

$$2\,N_2O(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O_4(g)$$

13. Utilice los siguientes datos a 1200 K para estimar un valor de K_p para la reacción $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$

$$C(\text{grafito}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) \quad K_c = 0,64$$
$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \quad K_c = 1,4$$
$$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) \quad K_c = 1 \times 10^{8}$$

14. Determine K_c para la reacción $N_2(g) + O_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HOCl(g)$, a partir de los siguientes datos a 298 K.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \quad K_p = 1,0 \times 10^{-9}$$

$$NOCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2Cl(g) \qquad K_p = 1,1 \times 10^2$$

$$NO_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightleftharpoons NO_2Cl(g) \qquad K_p = 0,3$$

15. Una reacción medioambiental y fisiológicamente importante es la formación del ácido carbónico, $H_2CO_3(aq)$, a partir del dióxido de carbono y agua. Escriba la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción en función de actividades. Convierta esta expresión en una constante de equilibrio con concentraciones y presiones.

16. La herrumbre, $Fe_2O_3(s)$, se produce por la oxidación del hierro por el oxígeno. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en función de actividades y luego en función de concentraciones y presiones.

Determinación experimental de constantes de equilibrio

17. Se introducen en un matraz de 250,0 mL, $1,00 \times 10^{-3}$ mol de $PCl_5(g)$ y se establece el equilibrio a 284 °C: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se encuentra que la cantidad de $Cl_2(g)$ en el equilibrio es $9,65 \times 10^{-4}$ mol. ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción de disociación a 284 °C?

18. Una mezcla de 1,00 g de H_2 y 1,06 g de H_2S contenida en un matraz de 0,500 L alcanza el equilibrio a 1670 K: $2\,H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2S(g)$. La cantidad de $S_2(g)$ en el equilibrio resulta ser $8,00 \times 10^{-6}$ mol. Determine el valor de K_p a 1670 K.

19. Dos cloruros de fósforo frecuentes, PCl_3 y PCl_5, ambos importantes en la producción de otros compuestos de fósforo, coexisten en equilibrio según la reacción

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

Una mezcla en equilibrio a 250 °C en un matraz de 2,50 L contiene 0,105 g de PCl_5, 0,220 g de PCl_3 y 2,12 g de Cl_2. ¿Cuáles son los valores de **(a)** K_c y **(b)** K_p para esta reacción a 250 °C?

20. Una muestra de 0,682 mol de $ICl(g)$ se coloca en un reactor de 625 mL, a 682 K. Cuando se alcanza el equilibrio entre el $ICl(g)$ y el $I_2(g)$ y el $Cl_2(g)$ que se forman por su disociación, hay presentes 0,0383 g de $I_2(g)$. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

21. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la siguiente reacción:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l) \qquad K = 9,1 \times 10^3$$

y calcule la concentración de equilibrio para $[Fe^{3+}]$ a pH = 7 (es decir, $[H^+] = 1,0 \times 10^{-7}$).

22. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la disolución del amoníaco en agua:

$$NH_3(g) \rightleftharpoons NH_3(aq) \qquad K = 57,5$$

Utilice esta expresión de la constante de equilibrio para estimar la presión parcial de $NH_3(g)$ sobre la disolución que es 5×10^{-9} M en el $NH_3(g)$. Estas son condiciones similares a las que se encuentran en la lluvia ácida con una alta concentración de ion amonio.

Relaciones de equilibrio

23. Se establece el equilibrio a 1000 K para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, resultando $K_c = 281$. La cantidad de O2(g) en el equilibrio en un matraz de 0,185 L es 0,00247 mol. ¿Cuál es la razón de $[SO_2(g)]$ y $[SO_3(g)]$ en esta mezcla en equilibrio?

24. Para la disociación de $I_2(g)$ a aproximadamente 1200 °C: $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$; $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$. ¿Qué volumen deberá tener el matraz si queremos que en el equilibrio haya 0,37 mol de I por cada 1,00 mol de I_2?

25. En el proceso Ostwald para oxidar el amoníaco hay varios productos posibles, N_2, N_2O, NO y NO_2, dependiendo de las condiciones. Una posibilidad es

$$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(g) \qquad K_p = 2,11 \times 10^{19} \text{ a } 700\text{ K}$$

Para la descomposición de NO_2 a 700 K,

$$NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad K_p = 0,524$$

(a) Escriba una ecuación química para la oxidación de $NH_3(g)$ a $NO_2(g)$.
(b) Determine K_p para la ecuación química que ha escrito.

26. Para la reacción $2\,CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3\,H_2(g)$ a 2000 K, $K_c = 0,154$. Si en un volumen de 1,00 L de una mezcla en equilibrio a 2000 K hay 0,10 mol de $CH_4(g)$ y 0,10 mol de $H_2(g)$,
(a) ¿cuál es la fracción molar de $C_2H_2(g)$?
(b) ¿cuándo está favorecida la conversión de $CH_4(g)$ a $C_2H_2(g)$, a altas o a bajas presiones?
(c) si la mezcla en equilibrio a 2000 K se traslada del matraz de 1,00 L a otro de 2,00 L, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante la cantidad de $C_2H_2(g)$?

27. Una mezcla en equilibrio a 1000 K contiene 0,276 mol de H_2, 0,276 mol de CO_2, 0,224 mol de CO y 0,224 mol de H_2O.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

(a) Demuestre que para esta reacción K_c es independiente del volumen de la reacción, V.
(b) Determine los valores de K_c y K_p.

28. Para la reacción $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ a 600 K, $K_p = 23,2$. Explique cuál de las siguientes situaciones se produce en el equilibrio:
(a) $P_{CO} = P_{H_2O} = P_{CO_2} = P_{H_2}$; **(b)** $P_{H_2} = P_{H_2O} = P_{CO_2}/P_{CO}$; **(c)** $(P_{CO_2})(P_{H_2}) = (P_{CO})(P_{H_2O})$; **(d)** $P_{CO_2}/P_{H_2O} = P_{H_2}/P_{CO}$.

Sentido y alcance del cambio químico

29. ¿Puede mantenerse indefinidamente una mezcla de 2,2 mol de O_2, 3,6 mol de SO_2 y 1,8 mol de SO_3 en un matraz de 7,2 L a una temperatura a la que $K_c = 100$ para la siguiente reacción? Justifique su respuesta.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

30. ¿Está en equilibrio a 25 °C una mezcla de 0,0205 mol de $NO_2(g)$ y 0,750 mol de $N_2O_4(g)$ contenida en un matraz de 5,25 L? En caso negativo, ¿en qué sentido tendrá lugar la reacción, hacia los productos o hacia los reactivos?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\,°C$$

31. Si se introducen simultáneamente en un matraz de 1,90 L, 0,455 mol de SO_2, 0,183 mol de O_2 y 0,568 mol de SO_3, a 1000 K,

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

(a) Si $K_c = 2{,}8 \times 102$ ¿está esta mezcla en equilibrio?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido debe ocurrir el cambio neto?

32. Para la reacción: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$; $K = 31{,}4$ a 588 K. Se introducen masas iguales de reactivos y productos en un matraz a 588 K.
(a) ¿Está esta mezcla en equilibrio?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido debe ocurrir el cambio neto?

33. Se deja que una mezcla de 0,150 mol de H_2 y 0,150 mol de I_2 alcance el equilibrio a 445 °C en un matraz de 3,25 L. ¿Cuáles son las cantidades de H_2, I_2 y HI en el equilibrio?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g) \qquad K_c = 50{,}2 \text{ a } 445\,°C$$

34. Si se comienza con 0,280 mol de SbCl3 y 0,160 mol de Cl_2, ¿cuántos moles de $SbCl_5$, $SbCl_3$ y Cl_2 habrá cuando se alcance el equilibrio a 248 °C en un matraz de 2,50 L?

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 2{,}5 \times 10^{-2} \text{ a } 248\,°C$$

35. Si se comienza con 0,3500 mol de CO(g) y 0,05500 mol de $COCl_2(g)$ en un matraz de 3,050 L a 668 K, ¿cuántos moles de $Cl_2(g)$ habrá cuando se establezca el equilibrio?

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_c = 1{,}2 \times 10^{3} \text{ a } 668\text{ K}$$

36. Se encierran en un recipiente de 1,41 L, CO, H_2O y H_2, en cantidades de 1,00 g *cada* uno, y se deja que alcancen el equilibrio a 600 K. ¿Cuántos gramos de CO_2 habrá en la mezcla en equilibrio?

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 23{,}2$$

37. Se establece el equilibrio en un matraz de 2,50 L a 250 °C para la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 3{,}8 \times 10^{-2}$$

¿Cuántos moles de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 hay en el equilibrio si:
(a) se introducen inicialmente en el matraz 0,550 mol de PCl_5 y 0,550 mol de PCl_3?
(b) se introducen inicialmente en el matraz solamente 0,610 mol de PCl_5?

38. Para la siguiente reacción, $K_c = 2{,}00$ a 1000 K.

$$2\,COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g)$$

Una mezcla de 5,00 L contiene 0,145 mol de COF_2, 0,262 mol CO_2 y 0,074 mol de CF_4 a 1000 K.
(a) ¿Está esta mezcla en equilibrio?
(b) Si los gases no están en equilibrio, ¿en qué sentido debe ocurrir el cambio neto?
(c) ¿Cuántos moles de cada gas estarán presentes en el equilibrio?

39. En la siguiente reacción, $K_c = 4{,}0$

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Se hace reaccionar una mezcla de 17,2 g de C_2H_5OH, 23,8 g de CH_3COOH, 48,6 g de $CH_3COOC_2H_5$ y 71,2 g de H_2O.
(a) ¿En qué sentido tendrá lugar el cambio neto?
(b) ¿Cuántos gramos de cada sustancia hay en el equilibrio?

40. Se deja que la mezcla en equilibrio N_2O_4–NO_2 del matraz de la izquierda de la figura se expanda ocupando el matraz de la derecha, en el que previamente se ha hecho el vacío. ¿Cuál es la composición de la mezcla gaseosa cuando se restablece el equilibrio en el sistema formado por los dos matraces?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\,°C$$

0,971 mol N_2O_4
0,0580 mol NO_2
0,750 L
25 °C

2,25 L
25 °C

41. La formamida, utilizada en la obtención de fármacos, tintes y productos químicos agrícolas, se descompone a alta temperatura.

$$HCONH_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO(g) \qquad K_c = 4{,}84 \text{ a } 400\text{ K}$$

Si se disocian 0,186 mol de $HCONH_2(g)$ en un matraz de 2,16 L a 400 K, ¿cuál será la presión *total* de la mezcla en equilibrio?

42. Se introduce una mezcla de 1,00 mol de $NaHCO_3(s)$ y 1,00 mol de $Na_2CO_3(s)$ en un matraz de 2,50 L en el que las presiones parciales de $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ son 2,10 atm y 715 mmHg, respectivamente. Cuando se alcanza el equilibrio a 100 °C, ¿cómo serán las presiones parciales de $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$, mayores o menores que sus presiones parciales iniciales? Justifique su respuesta.

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g) \qquad K_p = 0{,}23 \text{ a } 100\,°C$$

43. Se añade cadmio metálico a 0,350 L de una disolución acuosa en la que $[Cr^{3+}] = 1,00$ M. ¿Cuáles serán las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio? ¿Cuál es la masa mínima del metal cadmio necesaria para alcanzar el equilibrio?

$$2\,Cr^{3+}(aq) + Cd(s) \rightleftharpoons 2\,Cr^{2+}(aq) + Cd^{2+}(aq) \qquad K_c = 0,288$$

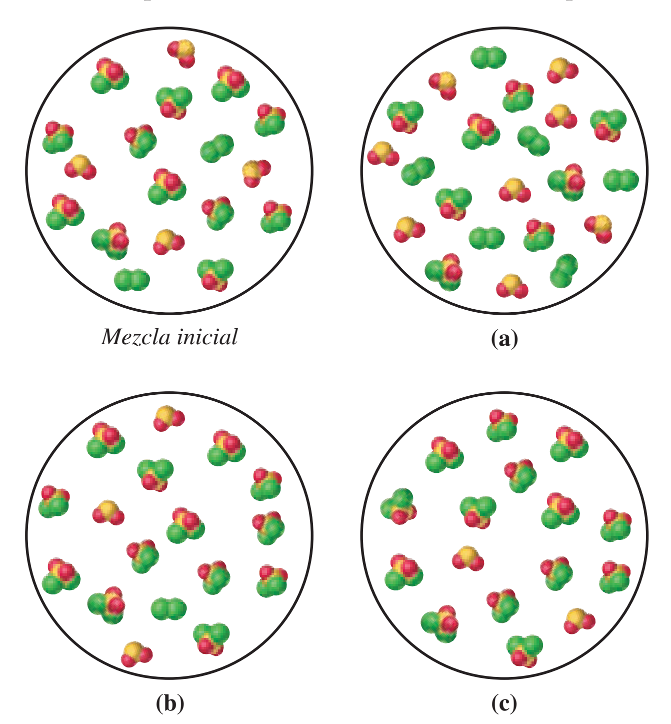
44. Se añade plomo metálico a una disolución 0,100 M de $Cr^{3+}(aq)$. ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$, $[Cr^{2+}]$ y $[Cr^{3+}]$ cuando se establece el equilibrio en la reacción?

$$Pb(s) + 2\,Cr^{3+}(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,Cr^{2+}(aq) \qquad K_c = 3,2 \times 10^{-10}$$

45. El esquema a continuación representa una mezcla inicial que no está en equilibrio, para la reacción reversible:

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g) \qquad K_c = 4,0$$

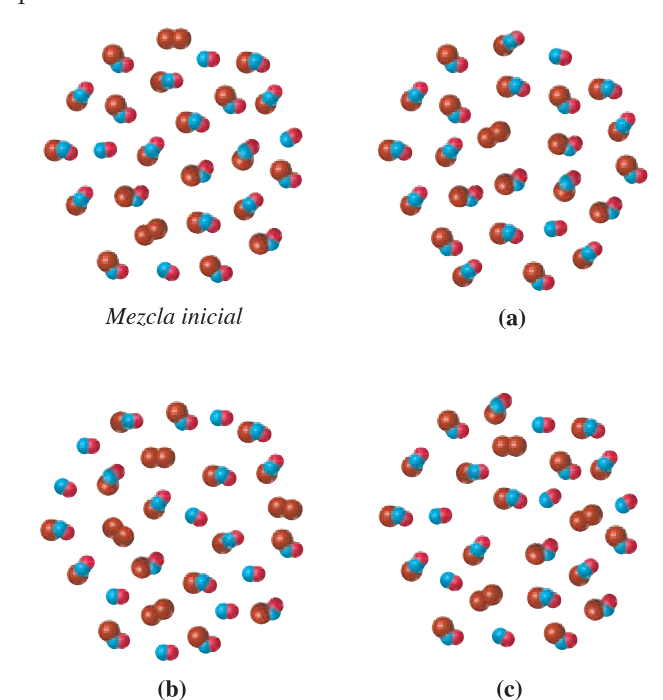
¿Cuál de los tres esquemas, **(a)**, **(b)** o **(c)**, representa mejor una mezcla en equilibrio de esta reacción. Razone su respuesta.



46. El esquema a continuación representa una mezcla inicial que no está en equilibrio, para la reacción reversible:

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOBr(g) \qquad K_c = 3,0$$

¿Cuál de los tres esquemas, **(a)**, **(b)** o **(c)**, representa mejor una mezcla en equilibrio de esta reacción. Razone su respuesta.



47. Una reacción importante en el ciclo del ácido cítrico es:

$$\text{citrato(aq)} \rightleftharpoons \text{aconitato(aq)} + H_2O(l) \qquad K = 0,031$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción anterior. Dadas las concentraciones: [citrato(aq)] = 0,00128 M; [aconitato(aq)] = 4,0 × 10–5 M; y $[H_2O] = 55,5$ M; calcule el cociente de reacción. ¿Está la reacción en equilibrio? En caso negativo, ¿en qué sentido evolucionará?

48. La siguiente reacción interviene en el ciclo del ácido cítrico:

$$\text{citrato(aq)} + NAD_{ox}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_2(aq) + NAD_{rojo} + \text{oxoglutarato(aq)} \qquad K = 0,387$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para la reacción anterior. Dadas las concentraciones: [citrato] = 0,00128 M; $[NDA_{ox}] = 0,00868$ M; $[H_2O] = 55,5$ M; $[CO_2] = 0,00868$ M; $[NDA_{red}] = 0,00132$ M y [oxoglutarato] = 0,00868 M; calcule el cociente de reacción. ¿Está la reacción en equilibrio? En caso negativo, ¿en qué sentido evolucionará?

Constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p

49. *Véase* el Ejemplo 15.4. Se introducen $H_2S(g)$ a la presión de 747,6 mmHg y una muestra de 1,85 g de $I_2(g)$ en un matraz de 725 mL a 60 °C. ¿Cuál será la presión total en el matraz en el equilibrio?

$$H_2S(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + S(s) \qquad K_p = 1,34 \times 10^{-5} \text{ a } 60\,°C$$

50. Se introduce una muestra de $NH_4HS(s)$ en un matraz de 2,58 L que contiene 0,100 mol de NH_3. ¿Cuál será la presión total del gas cuando se alcance el equilibrio a 25 °C?

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad K_p = 0,108 \text{ a } 25\,°C$$

51. La siguiente reacción se utiliza en algunos dispositivos para respirar como fuente de $O_2(g)$.

$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g) \qquad K_p = 28{,}5 \text{ a } 25\ °C$$

Suponga que se añade una muestra de $CO_2(g)$ a un matraz conteniendo $KO_2(s)$ en el que se ha hecho previamente el vacío y que se establece el equilibrio. Si la presión parcial de equilibrio del $CO_2(g)$ resulta ser 0,0721 atm, ¿cuáles serán la presión parcial del $O_2(g)$ y la presión total del gas en el equilibrio?

52. Para la reacción del Ejercicio 51, si el $KO_2(s)$ y el $K_2CO_3(s)$ se mantienen en contacto con aire a 1,00 atm y 25 °C, ¿en qué sentido tendrá lugar el cambio neto al establecerse el equilibrio, hacia la izquierda o hacia la derecha? Razone su respuesta. [*Sugerencia:* recuerde la Ecuación (6.17) y la composición del aire, en volumen, es: 20,946% O_2 y 0,0379% CO_2]

53. Se introducen en un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, CO y Cl_2, en cantidades de 1,00 mol *cada* uno, y se establece el siguiente equilibrio, a 668 K:

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) \qquad K_p = 22{,}5$$

Calcule para este equilibrio **(a)** la presión parcial del $COCl_2(g)$; **(b)** la presión total del gas.

54. Para la reacción: $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$, la constante $K_c = 1{,}8 \times 10^{-6}$; a 184 °C. ¿Cuál será el valor de K_p, a 184 °C, para la siguiente reacción?

$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$

Principio de Le Châtelier

55. La extracción continua de uno de los productos de una reacción química hace que la reacción transcurra por completo. Explique este hecho basándose en el principio de Le Châtelier.

56. Podemos representar la congelación de $H_2O(l)$ a 0 °C como: $H_2O(l, d = 1{,}00\ g/cm^3) \rightleftharpoons H_2O(s, d = 0{,}92\ g/cm^3)$. Explique por qué un aumento de la presión sobre el hielo hace que éste funda. ¿Es este el comportamiento que esperaría para los sólidos en general? Justifique su respuesta.

57. Explique cuál es el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de H_2 presente en la mezcla de equilibrio para la reacción

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g) \qquad \Delta H° = -150\ kJ/mol$$

(a) Elevar la temperatura de la mezcla; **(b)** introducir más $H_2O(g)$; **(c)** duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla; **(d)** añadir un catalizador adecuado.

58. En fase gaseosa, el yodo reacciona con el ciclopenteno (C_5H_8) por un mecanismo de radicales libres obteniéndose ciclopentadieno (C_5H_6) y yoduro de hidrógeno. Explique cuál es el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de HI(g) presente en la mezcla de equilibrio para la reacción:

$$I_2(g) + C_5H_8(g) \rightleftharpoons C_5H_6(g) + 2\,HI(g) \qquad \Delta H° = 92{,}5\ kJ/mol$$

(a) elevar la temperatura de la mezcla; **(b)** introducir más $C_5H_6(g)$; **(c)** duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla; **(d)** añadir un catalizador adecuado; **(e)** añadir un gas inerte como He a la mezcla de reacción a volumen constante.

59. La reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$, $\Delta H° = +181\ kJ/mol$ tiene lugar en procesos de combustión a alta temperatura llevados a cabo en el aire. Los óxidos de nitrógeno producidos a partir del nitrógeno y oxígeno del aire están muy implicados en la producción del *smog* fotoquímico. ¿Qué efecto tiene un aumento de temperatura sobre **(a)** la producción de NO(g) en el equilibrio ; **(b)** la velocidad de esta reacción?

60. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si la reacción directa está favorecida a altas o a bajas temperaturas.

(a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$

(b) $SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g) + 3\,S(s)$

(c) $2\,N_2(g) + 3\,O_2(g) + 4\,HCl(g) \rightleftharpoons 4\,NOCl(g) + 2\,H_2O(g)$

61. Si al duplicarse la presión se reduce el volumen de una mezcla en equilibrio de $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$ y se restablece el equilibrio, ¿aumentará disminuirá o se mantendrá constante el valor de P_{N_2}? Razone su respuesta.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

62. Para la reacción:

$$A(s) \rightleftharpoons B(s) + 2\,C(g) + \frac{1}{2}D(g) \qquad \Delta H° = 0$$

(a) ¿aumentará disminuirá o permanecerá constante K_p con la temperatura? Justifique su respuesta.
(b) si una mezcla en equilibrio a *volumen constante* y a 298 K, se calienta hasta 400 K y se restablece el equilibrio, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de D(g)? Justifique su respuesta.

63. ¿Qué efecto tiene un aumento del volumen del sistema sobre la situación de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones?

(a) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

(b) $Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2O(g)$

(c) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

64. ¿Para cuál de las siguientes reacciones esperaría que la reacción directa transcurriese en mayor extensión al aumentar la temperatura? Razone su respuesta.

(a) $NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H° = -90{,}2\ kJ/mol$

(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H° = +98{,}9\ kJ/mol$

(c) $N_2H_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\,H_2(g) \quad \Delta H° = -95{,}4\ kJ/mol$

(d) $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H° = +108{,}3\ kJ/mol$

65. La siguiente reacción representa la unión del oxígeno a la proteína hemoglobina (Hb):

$$Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons Hb{:}O_2(aq) \qquad \Delta H < 0$$

Explique cómo afectan las siguientes acciones a la cantidad de $Hb{:}O_2$: **(a)** aumento de la temperatura; **(b)** disminución de la presión de O_2; **(c)** aumento de la cantidad de hemoglobina.

66. En el cuerpo humano, la enzima carbónico anhidrasa cataliza la interconversión de CO_2 y HCO_3^- añadiendo o eliminando anión hidróxido. La reacción global es endotérmica. Explique cómo pueden afectar a la cantidad de dióxido de carbono: **(a)** el aumento de la cantidad de anión bicarbonato; **(b)** el aumento de la presión de dióxido de carbono; **(c)** el aumento de la cantidad de carbónico anhidrasa; **(d)** la disminución de la temperatura.

67. Se añade un cristal de tetróxido de dinitrógeno (punto de fusión, –9,3 °C; punto de ebullición, 21,3 °C) a una mezcla en equilibrio de tetróxido de dinitrógeno y dióxido de nitrógeno a 20,0 °C. ¿Qué sucederá a la presión del dióxido de nitrógeno, aumentará, disminuirá o quedará inalterada? Explíquelo.

68. Cuando se calienta el yoduro de hidrógeno, el grado de disociación aumenta. ¿Cómo es la reacción de disociación, exotérmica o endotérmica? Justifiqueló.

69. La entalpía de reacción estándar para la descomposición del carbonato de calcio es $\Delta H° = 813{,}5$ kJ mol^{-1}. ¿Cómo varía la concetración de carbonato de calcio cuando aumenta la temperatura, aumenta, disminuye o permanece constante? Explíquelo.

70. ¿Cómo varía la cantidad de N_2 en el cuerpo de un buceador cuando desciende por debajo de la superficie del agua, aumenta, disminuye o permanece constante?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

71. Explique por qué el porcentaje de moléculas que se disocian en átomos en reacciones tales como $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$ *siempre* aumenta al aumentar la temperatura.

72. Un matraz de 1,100 L contiene $CO_2(g)$ a 1 atm de presión y 25 °C, en contacto con 100,0 mL de una disolución acuosa saturada en la que $[CO_2(aq)] = 3{,}29 \times 10^{-2}$ M

(a) ¿Cuál es el valor de K_c a 25 °C para el equilibrio: $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$?

(b) Si se añaden al matraz 0,01000 mol de $^{14}CO_2$ radiactivo, ¿Cuántos moles de $^{14}CO_2$ habrá en la fase gaseosa y en la disolución acuosa cuando se restablezca el equilibrio? (*Sugerencia:* el $^{14}CO_2$ radiactivo se distribuye entre las dos fases de forma análoga al $^{12}CO_2$ no radiactivo).

73. *Véase* el Ejemplo 15.13. Suponga que se diluyen 0,100 L de la mezcla de equilibrio con 0,250 L de agua. ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones cuando se restablezca el equilibrio?

74. En el equilibrio descrito en el Ejemplo 15.12 el porcentaje de disociación del N_2O_4 puede expresarse como

$$\frac{3{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol } N_2O_4}{0{,}0240\ \text{mol } N_2O_4\ \text{iniciales}} \times 100\% = 12{,}5\%$$

¿Cuál debe ser la presión total de la mezcla gaseosa para que el $N_2O_4(g)$ esté disociado al 10,0 % a 298 K?

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_p = 0{,}113 \text{ a } 298\text{ K}$$

75. Si se comienza con $SO_3(g)$ a 1,00 atm, ¿cuál será la presión total cuando se alcance el equilibrio en la siguiente reacción a 700 K?

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

76. Una muestra de aire con una razón molar de N_2 y O_2 de 79:21 se calienta a 2500 K. Cuando se establece el equilibrio en un recipiente cerrado, con aire inicialmente a 1,00 atm, el porcentaje en moles de NO resulta ser de 1,8 %. Calcule K_p para la reacción.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

77. Obtenga mediante cálculos las cantidades de equilibrio de SO_2, O_2 y SO_3 que aparecen en **(a)** Figura 15.6**(c)**; **(b)** Figura 15.7**(b)**.

78. La descomposición del ácido salicílico en fenol y dióxido de carbono se llevó a cabo a 200,0 °C, temperatura a la que todos los reactivos y productos son gases. Se introdujo una muestra de 0,300 g en una vasija de reacción de 50,0 mL y se alcanzó el equilibrio. Rápidamente se enfrió la mezcla de reacción para condensar como sólidos al ácido salicílico y al fenol; el $CO_2(g)$ se recogió sobre mercurio a 20,0 °C y 730 mmHg. En dos experimentos idénticos se recogieron 48,2 y 48,5 mL, respectivamente, de $CO_2(g)$. Calcule K_p para la reacción:

$$C_6H_4(OH)(COOH) \rightleftharpoons C_6H_5OH + CO_2$$

(estructuras: anillo bencénico con –OH y –COOH ⇌ anillo bencénico con –OH + CO_2)

79. Una de las reacciones clave en la gasificación del carbón es la reacción en la que se obtiene metano a partir de gas de síntesis, mezcla de CO y H_2.

$$CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$
$$\Delta H = -230\ \text{kJ/mol};\ K_c = 190 \text{ a } 1000\text{ K}$$

(a) ¿A qué temperaturas, altas o bajas, está favorecida la conversión de equilibrio de gas de síntesis a metano? ¿y a qué presiones, altas o bajas?

(b) Suponga que tiene 4,00 mol de gas de síntesis con una razón molar 3:1 de $H_2(g)$ a CO(g) en un matraz de 15,0 L. ¿Cuál será la fracción molar de $CH_4(g)$ en el equilibrio a 1000 K?

80. En un matraz en el que se ha hecho el vacío se introduce una muestra de PCl5(g) y se deja que se disocie

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Si la fracción de moléculas de PCl_5 que se disocian se representa como α y la presión total del gas es P, demuestre que

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

81. Las botellas de dióxido de nitrógeno comercial contienen siempre una mezcla de $NO_2(g)$ y $N2O_4(g)$. Una muestra de 5,00 g tomada de una de estas botellas se introduce en un matraz de 0,500 L a 298 K y se cierra el matraz. ¿Cuál es la fracción molar del NO_2 en esta mezcla?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

82. ¿Cuál es la masa molar aparente de la mezcla gaseosa resultante al dejar que el $COCl_2(g)$ se disocie a 395 °C y a una presión total de 3,00 atm?

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$
$$K_p = 4{,}44 \times 10^{-2} \text{ a } 395\ °C$$

Piense que la masa molar aparente es la masa molar de un solo gas hipotético que es equivalente a la mezcla gaseosa.

83. Demuestre que la expresión de la constante de equilibrio en función de las fracciones molares de los gases y la presión *total* para la reacción

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

es

$$K_p = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^2} \times \frac{1}{(P_{tot})^2}$$

84. Para la síntesis del amoníaco a 500 K: $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K_p = 9{,}06 \times 10^{-2}$ Suponga que se mezclan N_2 y H_2 según la razón molar 1:3 y que la presión total se mantiene a 1,00 atm. ¿Cuál es el porcentaje en moles de NH_3 en el equilibrio? (*Sugerencia:* utilice la ecuación del Ejercicio 83.)

85. Se dejó que una mezcla de $H_2S(g)$ y $CH_4(g)$ con una razón molar de 2:1 alcanzase el equilibrio a 700 °C y a una presión total de 1 atm. Se analizó la mezcla de equilibrio, encontrándose que la cantidad de H_2S era $9{,}54 \times 10^{-3}$ mol de H_2S. El CS_2 presente en el equilibrio se convirtió primero en H_2SO_4 y después en $BaSO_4$, obteniéndose $1{,}42 \times 10^{-3}$ mol de $BaSO_4$. Utilice estos datos para determinar K_p a 700 °C para esta reacción

$$2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$$
$$K_p \text{ a } 700\ °C = ?$$

86. Se prepara una disolución con las siguientes concentraciones iniciales: $[Fe^{3+}] = [Hg_2{}^{2+}] = 0{,}5000$ M; $[Fe^{2+}] = [Hg^{2+}] = 0{,}03000$ M. La siguiente reacción tiene lugar entre los iones a 25 °C:

$$2\,Fe^{3+}(aq) + Hg_2{}^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,Hg^{2+}(aq)$$
$$K_c = 9{,}14 \times 10^{-6}$$

¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando se alcance el equilibrio?

87. *Véase* el Ejercicio de recapitulación. Se prepara en un matraz de 5,00 L una mezcla gaseosa que tiene 0,100 mol de cada uno de los siguientes gases: $CH_4(g)$, $H_2O(g)$, $CO_2(g)$ y $H_2(g)$. Se deja que la mezcla alcance el equilibrio a 1000 K según la reacción (15.24). ¿Cuál será la cantidad de cada gas en el equilibrio, expresada en moles?

88. Para la reacción del Ejercicio 26 y para la situación descrita en el apartado **(c)** de ese ejercicio, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá invariable la fracción molar de $C_2H_2(g)$ al restablecerse el equilibrio? Justifique su respuesta.

89. El cloruro de nitrosilo se forma según la ecuación: $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$, cuya $K_c = 4{,}6 \times 10^4$ a 298 K. En el equilibrio, en un matraz de 1,50 L, hay 4,125 mol de NOCl y 0,1125 mol de Cl_2.
(a) Determine la presión parcial del NO en el equilibrio.
(b) ¿Cuál es la presión total del sistema en el equilibrio?

90. A 500 K en un volumen de 10,0 L de mezcla en equilibrio hay 0,424 mol de N_2, 1,272 mol de H_2 y 1,152 mol de NH_3. La mezcla se enfría rápidamente a la temperatura de licuación del NH_3 y se extrae por completo el $NH_3(l)$. Los 10,0 L de mezcla gaseosa se calientan otra vez a 500 K y se restablece el equilibrio. ¿Cuántos moles de $NH_3(g)$ habrá en la nueva mezcla en equilibrio?

$$N_2(g)\ 1 + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad K_c = 152 \text{ a } 500\ K$$

91. Recuerde la formación de metanol a partir del gas de síntesis, la reacción reversible estudiada en la Sección 15.3, una reacción esencial en un proceso con gran futuro en la producción de combustibles para automóviles

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \qquad K_c = 14{,}5 \text{ a } 483\ K$$

Se deja que alcance el equilibrio un gas de síntesis conteniendo 35,0 moles por ciento de CO(g) y 65,0 moles por ciento de $H_2(g)$ a una presión total de 100,0 atm, a 483 K. Determine la presión parcial de $CH_3OH(g)$ en la mezcla de equilibrio.

Problemas de seminario

92. Un experimento clásico en los estudios de equilibrio y que data de 1862 se refiere a la reacción en disolución entre el etanol (C_2H_5OH) y el ácido acético (CH_3COOH) para dar acetato de etilo y agua.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

La reacción puede seguirse analizando el contenido de ácido acético en la mezcla en equilibrio.

$$2\,CH_3COOH(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightleftharpoons Ba(CH_3COO)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

En un experimento se deja que una mezcla de 1,000 mol de ácido acético y 0,5000 mol de etanol alcance el equilibrio. Se necesitan 28,85 mL de disolución 0,1000 M de $Ba(OH)_2$ para valorar una muestra que contiene exactamente una centésima parte de la mezcla de equilibrio. Calcule la cons-

tante de equilibrio K_c para la reacción ácido acético-etanol basándose en este experimento.

93. La siguiente ecuación representa la descomposición de HI(g),

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Se introduce HI(g) en cinco ampollas idénticas de 400 cm^3 que se mantienen a 623 K. Cada ampolla se va abriendo transcurrido un cierto tiempo y se analiza el I_2 por valoración con una disolución 0,0150 M de $Na_2S_2O_3$(aq).

$$I_2(aq) + 2\,Na_2S_2O_3(aq) \longrightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\,NaI(aq)$$

Los datos del experimento se dan en la siguiente tabla. ¿Cuál es el valor de K_c a 623 K?

Ampolla número	Masa inicial de HI(g), g	Tiempo de apertura de la ampolla, h	Volumen de $Na_2S_2O_3$ 0,0150 M necesario para la valoración, en mL
1	0,300	2	20,96
2	0,320	4	27,90
3	0,315	12	32,31
4	0,406	20	41,50
5	0,280	40	28,68

94. En uno de los experimentos de Fritz Haber para establecer las condiciones adecuadas en la reacción de síntesis del amoníaco, se hizo pasar NH_3(g) puro sobre un catalizador de hierro a 901 °C y 30,0 atm. El gas saliente del reactor se burbujeó sobre 20,00 mL de una disolución de HCl(aq). De este modo, se elimina el NH_3(g) por reacción con el HCl. El gas restante ocupaba un volumen de 1,82 L en condiciones estándar. Se necesitaron 15,42 mL de KOH 0,0523 M para valorar los 20,00 mL de HCl(aq) utilizados para hacer burbujear el gas. Para valorar otra muestra de 20,00 mL de HCl(aq) por la que no había pasado gas hicieron falta 18,72 mL de la misma disolución de KOH. Utilice estos datos para obtener un valor de K_p a 901 °C, para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

95. A continuación se describe un procedimiento para establecer la relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad mencionadas en la Sección 15.2.

- Utilice el mecanismo detallado de la reacción.
- Tenga en cuenta el principio de la reversibilidad microscópica, el concepto de la reversibilidad de cada etapa de un mecanismo de reacción. (Al estudiar las reacciones elementales en el Capítulo 14, se consideró que algunas etapas de reacción eran reversibles mientras que otras transcurrían por completo. Sin embargo, como se indica en la Tabla 15.3, todas las reacciones tienen una constante de equilibrio y, cuando el valor de la constante es muy grande, se considera que la reacción transcurre por completo)
- Tenga en cuenta que cuando se alcanza el equilibrio para la reacción global, también se alcanza para cada una de las etapas del mecanismo. Además, para cada una de estas etapas, se puede escribir una expresión de la constante de equilibrio similar a la utilizada al describir los mecanismos de reacción con la hipótesis del estado estacionario.
- Combine las expresiones de K_c de las etapas elementales y obtenga una expresión para K_c de la reacción global. El valor numérico de la constante global K_c puede entonces expresarse como una relación de las constantes de velocidad k.

Utilice este procedimiento para obtener la expresión de la constante de equilibrio de la reacción global,

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

El mecanismo de la reacción parece ser el siguiente:

Rápida: $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$

Lenta: $2\,I(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$

96. Para las dos reacciones de equilibrio siguientes para el ácido carbónico, H_2CO_3(aq), en disolución acuosa:

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \qquad K_1$$
$$HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_2$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción. Por medio del Principio de Le Châtelier podemos predecir que añadiendo H_2CO_3 al sistema, la concentración de CO_3^{2-} aumentará. Lo que se observa al añadir H_2CO_3 a la mezcla en equilibrio, es que la concentración de CO_3^{2-} aumenta cuando $[CO_3^{2-}] \ll K_2$ pero la concentración de CO_3^{2-} disminuye cuando $[CO_3^{2-}] \gg K_2$. Demuestre que esto es cierto considerando la relación de $[H+]/[HCO_3^-]$, antes y después de añadir la pequeña cantidad de H_2CO_3 a la disolución, y utilizando esta relación para calcular $[CO_3^{2-}]$.

97. En química orgánica hay muchas reacciones con bajos rendimientos, $K \ll 1$. Considere la siguiente reacción hipotética: $A(aq) + B(aq) \longrightarrow C(aq)$; $K = 1 \times 10^{-2}$. Podemos extraer el producto C de la fase acuosa añadiendo una capa orgánica en la que $C(aq) \longrightarrow C(or)$; $K = 15$. Si las concentraciones iniciales son: [A] = 0,1 M; [B] = 0,1 M y [C] = 0,1 M, calcule la cantidad de C que se encontrará en la fase orgánica. Si no se pone la fase orgánica, ¿cuánto producto C se produciría?

Ejercicios de autoevaluación

98. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** K_p; **(b)** Q_c; **(c)** Δn_{gas}.

99. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** equilibrio dinámico; **(b)** sentido de un cambio neto; **(c)** principio de Le Châtelier; **(d)** efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

100. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** reacción que transcurre por completo y reacción reversible; **(b)** K_c y K_p; **(c)** cociente de reacción (Q) y expresión de la constante de equilibrio (K); **(d)** reacción homogénea y reacción heterogénea.

101. En la reacción reversible $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$ una mezcla contiene inicialmente 2 mol de H_2 y 1 mol de I_2. ¿Cuál de las siguientes cantidades es la cantidad de HI esperada en el equilibrio? **(a)** 1 mol; **(b)** 2 mol; **(c)** menos de 2 mol; **(d)** más de 2 mol pero menos de 4 mol.

102. Se establece el equilibrio en la reacción reversible $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ a una temperatura a la que $K_c = 100$. Si la cantidad de $SO_3(g)$ en el equilibrio es igual a la cantidad de $SO_2(g)$, **(a)** la cantidad de $O_2(g)$ es también igual a la cantidad de $SO_2(g)$; **(b)** la cantidad de $O_2(g)$ es la mitad de la de $SO_2(g)$; **(c)** [O2] puede tener distintos valores; **(d)** $[O_2] = 0{,}010$ M.

103. Se aumenta el volumen de un reactor que contiene una mezcla en equilibrio de la reacción: $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2$. Cuando se restablezca el equilibrio: **(a)** la cantidad de Cl_2 habrá aumentado; **(b)** la cantidad de SO_2 habrá disminuido; **(c)** las cantidades de SO_2 y Cl_2 se mantendrán constantes; **(d)** la cantidad de SO_2Cl_2 habrá aumentado.

104. Para la reacción $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + O_2(g)$, $K_c = 1{,}8 \times 10^{-6}$ a 184 °C. A 184 °C, el valor de K_c para la reacción $NO(g) + \frac{1}{2}O{=}(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ es: **(a)** $0{,}9 \times 10^{-6}$; **(b)** $7{,}5 \times 10^2$; **(c)** $5{,}6 \times 10^5$; **(d)** $2{,}8 \times 10^5$.

105. Para la reacción de disociación $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$, $K_p = 1{,}2 \times 10^{-2}$ a 1065 °C. Para esta misma reacción a 1000 K, **(a)** K_c es menor que K_p; **(b)** K_c es mayor que K_p; **(c)** $K_c = K_p$; **(d)** dependiendo de la presión total, K_c es menor que, igual a, o mayor que K_p.

106. Los siguientes datos a 1000 K, son para la reacción: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$; $\Delta H° = -42$ kJ/mol^{-1}; $K_c = 0{,}66$. Después de establecido un equilibrio inicial en un reactor de 1,00 L, la cantidad de H_2 se verá aumentada por: **(a)** la adición de un catalizador; **(b)** un aumento de temperatura; **(c)** la transferencia de la mezcla a un reactor de 10,0 L; **(d)** alguna otra forma, distinta de (a), (b) o (c).

107. Se deja alzanzar el equilibrio en la reacción reversible: $2\ A + B \rightleftharpoons 2\ C$. Las concentraciones de equilibrio son: [A] = 0,55 M; [B] = 0,33 M; [C] =0,43 M. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

108. El proceso Deacon permite obtener gas cloro a partir de cloruro de hidrógeno y se utiliza cuando se dispone de HCl como subproducto de otros procesos químicos.

$$4\ HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + 2\ Cl_2(g)$$
$$\Delta H° = -114\ \text{kJ/mol}^{-1}$$

Se deja que una mezcla de HCl, O_2, H_2O y Cl_2, alcance el equilibrio a 400 °C. Indique el efecto sobre la cantidad de $Cl_2(g)$ en el equilibrio de

(a) añadir a la mezcla $O_2(g)$ a volumen constante.
(b) extraer HCl(g) de la mezcla a volumen constante.
(c) transferir la mezcla a un recipiente con un volumen doble.
(d) añadir un catalizador a la mezcla de reacción.
(e) elevar la temperatura hasta 500 °C.

109. Para la reacción: $SO_2(g) \rightleftharpoons SO_2(aq)$, $K = 1{,}25$ a 25 °C. ¿Cuál será mayor, la cantidad de $SO_2(g)$ o la cantidad de $SO_2(aq)$?

110. En la reacción: $H_2O_2(g) \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$, $K = 1{,}0 \times 10^5$, a 25 °C. ¿Cuál será mayor, la cantidad de producto o de reactivo?

111. Se mantiene en un matraz de 2,05 L una mezcla de los gases: SO_2 , SO_3 y O_2; en equilibrio a una temperatura a la que $K_c = 35{,}5$ para la reacción

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

(a) Si el número de moles de SO_2 y SO_3 en el matraz es el mismo, ¿cuántos moles de O_2 hay?
(b) Si el número de moles de SO_3 en el matraz es el doble del número de moles de SO_2, ¿cuántos moles de O_2 hay?

112. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual de la Sección 15.6, mostrando los desplazamientos del equilibrio causados por los distintos tipos de perturbaciones.

16

Ácidos y bases

Las características ácidas de las frutas cítricas proceden del ácido cítrico, $H_3C_6H_5O_7$, un tipo de ácido (poliprótico) descrito en la Sección 16.6. Otro constituyente importante de las frutas cítricas es el ácido ascórbico o vitamina C (*véase* la fórmula estructural en el Ejercicio 4 del Capítulo 13), un requisito dietético para prevenir el escorbuto.

CONTENIDO

Las ideas sobre los ácidos y bases están presentes de forma habitual en la vida ordinaria. El problema medioambiental de la «lluvia ácida» es un tema frecuente en periódicos y revistas, y los anuncios de televisión mencionan el pH en relación a una gran variedad de productos, como desodorantes, champús y antiácidos.

Durante mucho tiempo los químicos han clasificado las sustancias como ácidos y como bases. Antoine Lavoisier pensó que el elemento común a todos los ácidos era el oxígeno, y este hecho se refleja en su nombre ya que oxígeno en griego significa «formador de ácido». En 1810, Humphry Davy demostró que el elemento común a todos los ácidos es el hidrógeno. En 1884, Svante Arrhenius desarrolló la teoría de ácidos y bases que se introdujo en el Capítulo 5, donde se destacaba la estequiometría de las reacciones ácido-base.

Algunos de los temas que vamos a estudiar en este capítulo son las teorías modernas ácido-base, los factores que afectan a la fuerza de los ácidos y las bases, la escala de pH y el cálculo de las concentraciones de los iones en las disoluciones de ácidos y bases débiles. Al final del capítulo, reuniremos estos conceptos en una descripción de la lluvia ácida (*véase* la página web de Mastering Chemistry).

► Las descripciones de ácidos y bases son más generales, menos restrictivas, a medida que nos movemos desde la teoría de Arrhenius hasta la teoría de Brønsted-Lowry y a la teoría de Lewis.

16.1 Breve revisión de la teoría de Arrhenius

Algunos aspectos del comportamiento de los ácidos y las bases pueden explicarse de forma adecuada con la teoría desarrollada por Arrhenius, como parte de su estudio sobre la disociación electrolítica (*véase* la Sección 13.9). Arrhenius propuso que un electrolito fuerte en una disolución acuosa existe solo en forma iónica, mientras que un electrolito débil existe parcialmente como iones y como moléculas. Cuando se disuelve en agua el ácido HCl, sus moléculas se disocian por completo, formándose iones H^+ como uno de los productos.

$$HCl \xrightarrow{H_2O} HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Cuando se disuelve en agua la base NaOH, los iones Na^+ y OH^- presentes en el sólido se disocian uno de otro por la acción de las moléculas de H_2O (*véase* la Figura 13.6).

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

La reacción de neutralización del ácido HCl y la base NaOH se puede representar con la ecuación iónica

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{Un ácido}} + \underbrace{Na^+(aq) + OH^-(aq)}_{\text{Una base}} \longrightarrow \underbrace{Na^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{Una sal}} + \underbrace{H_2O(l)}_{\text{Agua}}$$

▲ Una reminiscencia de la teoría de Arrhenius. Aunque no hay una evidencia definitiva de la existencia de moléculas de NH_4OH en el $NH_3(aq)$, las disoluciones se suelen etiquetar como NH_4OH

o quizás, mejor todavía, con la ecuación iónica neta

$$\underbrace{H^+(aq)}_{\text{Un ácido}} + \underbrace{OH^-(aq)}_{\text{Una base}} \longrightarrow \underbrace{H_2O(l)}_{\text{Agua}} \qquad \textbf{(16.1)}$$

La Ecuación (16.1) representa una idea fundamental de la teoría de Arrhenius: *una reacción de neutralización consiste en la combinación de iones hidrógeno e iones hidróxido para formar agua.*

La teoría de Arrhenius, a pesar de su rápido éxito y sus continuas aplicaciones, tiene limitaciones. Una de las más destacadas es su tratamiento de la base débil amoníaco, NH_3. La teoría de Arrhenius sugiere que todas las bases *contienen* OH^-. ¿Dónde están los OH^- en el NH_3? Para solucionar esta dificultad, los químicos empezaron a considerar que las disoluciones acuosas de NH_3 contienen la base débil hidróxido de amonio, NH_4OH, que como base débil, está parcialmente ionizado en iones NH_4^+ y OH^-.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4OH(aq)$$
$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

El problema de esta explicación es que no hay una evidencia clara de la existencia de NH_4OH en disolución acuosa. Se debe cuestionar siempre una hipótesis o teoría que postula la existencia de sustancias hipotéticas. Como veremos en la Sección 16.2, el fallo fundamental de la teoría de Arrhenius consiste en no reconocer el papel clave del *disolvente* en la disociación de un soluto.

16.2 Teoría de ácidos y bases de Brønsted-Lowry

RECUERDE

que un «dador de protones» es un dador de iones H^+. Es decir, un átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón y el ion hidrógeno, H^+, es simplemente un protón.

En 1923, J. N. Brønsted en Dinamarca y T. M. Lowry en Gran Bretaña propusieron de forma independiente una nueva teoría ácido-base. En esta teoría, un ácido es un **dador de protones** y una base es un **aceptor de protones.** Para describir el comportamiento del amoníaco como base, que era difícil con la teoría de Arrhenius, podemos escribir

$$\underbrace{NH_3}_{\text{Base}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Ácido}} \longrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad \textbf{(16.2)}$$

En la reacción (16.2) el H_2O actúa como un *ácido*. Cede un protón, H^+, que es ganado por el NH_3, una *base*. Como resultado de esta transferencia se forman los iones poliatómicos NH_4^+ y OH^-, los mismos iones que se producen en la disociación del hipotético NH_4OH de la teoría de Arrhenius. Como el $NH_3(aq)$ es una base *débil*, deberíamos con-

siderar la reacción *inversa* de la (16.2). En esta reacción inversa el NH_4^+ es un *ácido* y el OH^- una *base*.

$$\underset{\text{Ácido}}{NH_4^+} + \underset{\text{Base}}{OH^-} \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad \textbf{(16.3)}$$

◀ La teoría de Brønsted-Lowry no está restringida a la disociación de ácidos y bases en agua, sino que es válida para cualquier disolvente

La forma convencional de representar una reacción reversible es utilizar la notación de la doble flecha. Para identificar las especies en esta reacción de disociación reversible, se utiliza el número «1» para la pareja asociada NH_3 y NH_4^+ y el número «2» para la pareja asociada H_2O y OH^-.

$$\underset{\text{Base(1)}}{NH_3} + \underset{\text{Ácido(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido(1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{Base(2)}}{OH^-} \qquad \textbf{(16.4)}$$

Un ácido y una base que están relacionados entre sí como la pareja NH_3/NH_4^+ o la pareja H_2O/OH^- en la reacción (16.4) se denominan *par conjugado*. Por tanto, cuando se considera una molécula de NH_3 como base, un ion NH_4^+ es el **ácido conjugado** del NH_3. De forma semejante, en la reacción (16.4) el H_2O es un ácido y el ion OH^- es su **base conjugada.** La Figura 16.1 describe la transferencia del protón implicado en las reacciones directa e inversa de (16.4).

RECUERDE

que en la designación de pares conjugados, no importa cuál es el par conjugado denominado (1) y el denominado (2), ni tampoco el orden en el que se escriben el ácido y la base en cada lado de la ecuación.

Basándonos en lo que aprendimos en el Capítulo 15, podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio para la reacción (16.4)

$$K = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}}$$

En una disolución acuosa diluida las actividades de NH_4^+, OH^- y NH_3 son aproximadamente iguales a $[NH_4^+]$, $[OH^-]$ y $[NH_3]$, respectivamente. La expresión anterior puede escribirse como

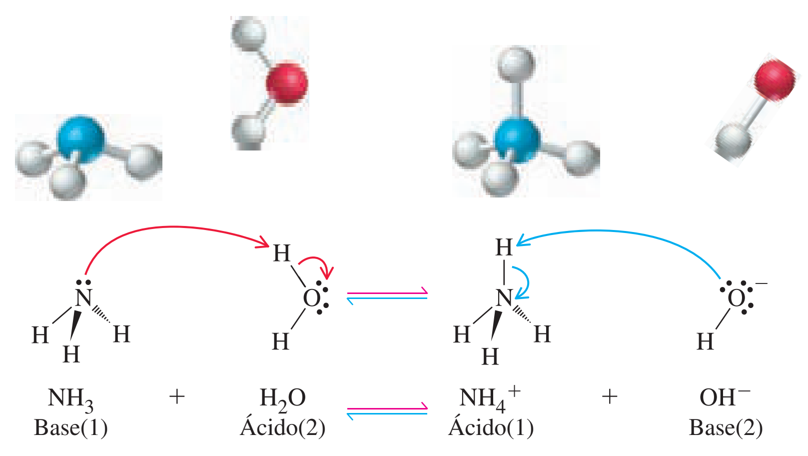
$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5} = K_b$$

La constante de equilibrio K_b se denomina **constante de disociación de la base**.

Puede expresarse la disociación del ácido acético como

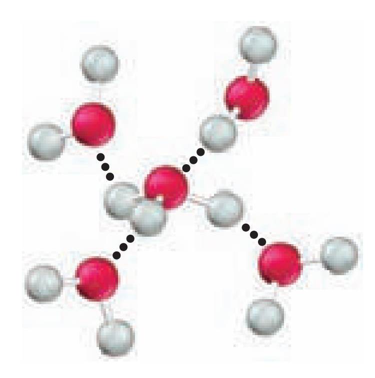
$$\underset{\text{Ácido(1)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Base(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Base(1)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{Ácido(2)}}{H_3O^+}$$

Aquí, el ion acetato, CH_3COO^-, es la base conjugada del ácido CH_3COOH, y a su vez el agua actúa como base. Su ácido conjugado es el **ion hidronio, H_3O^+**. En el Capítulo 5,



▲ FIGURA 16.1
Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: base débil
Las flechas curvas permiten visualizar cómo fluyen los electrones para la ruptura y formación de los enlaces en la reacción (16.4). Las flechas rojas representan la reacción hacia la derecha, directa, y las flechas azules la reacción inversa. Como el NH_4^+ es un ácido más fuerte que el H_2O y el OH^- es una base más fuerte que el NH_3, la reacción inversa se produce en mayor extensión que la reacción directa. Por tanto, el NH_3 solo está ligeramente ionizado.

se discutió la formación del ion hidronio cuando se disocia un ácido. Como el ion H^+ es muy pequeño, la carga positiva de este ion se concentra en una pequeña región; el ion tiene una densidad de carga positiva alta. Se podría esperar que los iones H^+ (protones) busquen centros de carga negativa con los que enlazarse. Cuando un ion H^+ se une a un par solitario de electrones en un átomo de O en la molécula H_2O, el ion hidronio resultante forma enlaces de hidrógeno con varias moléculas de agua (*véase* la Figura 16.2). La Figura 16.3 ilustra la transferencia de protones implicada en las reacciones directa e inversa de la disociación del ácido acético.



▲ FIGURA 16.2
Un ion hidronio hidratado.
Esta especie, $H_{11}O_5^+$, está formada por un ion H_3O^+ central unido por enlaces de hidrógeno a cuatro moléculas de H_2O.

Siguiendo el método utilizado para el $NH_3(aq)$, la disociación del ácido acético puede describirse de la siguiente forma

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

La constante de equilibrio K_a, se denomina **constante de disociación del ácido**. (El que la K_a del ácido acético y la K_b del amoníaco tengan el mismo valor es solo una coincidencia.)

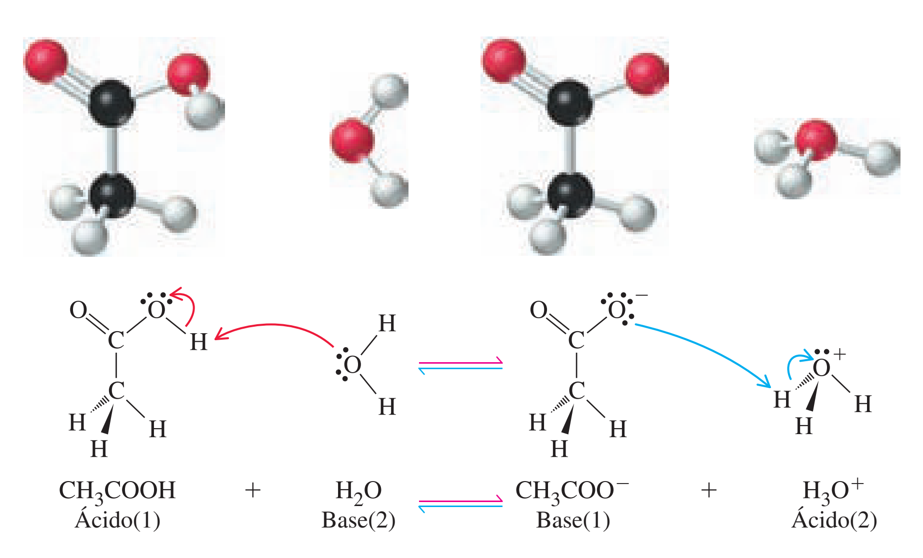
Puede representarse la disociación del HCl de la misma manera que se ha hecho para el ácido acético. Sin embargo, en este caso, debido a que K_a es tan grande (aproximadamente 10^6), puede tratarse la disociación del HCl como una reacción que se produce de forma completa. Esto se indica escribiendo la ecuación de disociación con una única flecha.

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+ \quad \textbf{(16.5)}$$

La Figura 16.4 ilustra la transferencia de protones implicada en la disociación completa del ácido clorhídrico.

En el Ejemplo 16.1 identificamos los ácidos y las bases en algunas reacciones típicas ácido-base. Al hacer este ejemplo observe las siguientes características nuevas: (1) cualquier especie que sea un ácido según la teoría de Arrhenius continúa siendo un ácido en la teoría de Brønsted-Lowry; lo mismo se cumple para las bases. (2) Algunas especies, aunque no lleven grupos OH, producen iones OH^- en disolución acuosa, por ejemplo, OCl^-, y por tanto son bases de Brønsted-Lowry. (3) La teoría de Brønsted-Lowry justifica el comportamiento de las sustancias que pueden actuar como ácidos y como bases; se dice que dichas sustancias son **anfipróticas**. La teoría de Arrhenius no justifica el comportamiento de las sustancias anfipróticas.

► El término *anfiprótico* es similar al término *anfótero*, que indica la capacidad de una sustancia para comportarse como un ácido o una base. Anfiprótico implica el concepto de transferencia de protón incluido en la teoría de Brønsted-Lowry de ácidos y bases.



▲ FIGURA 16.3
Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: ácido débil
Las flechas representan la transferencia del protón en la disociación del ácido acético. Las flechas rojas indican la reacción directa; las flechas azules, la reacción inversa. Como el H_3O^+ es un ácido más fuerte que CH_3COOH y CH_3COO^- es una base más fuerte que el H_2O, la reacción inversa tiene lugar en mayor medida que la reacción directa. Por tanto, el CH_3COOH solo está ligeramente ionizado.

$$H_2O + HCl \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

◀ FIGURA 16.4
Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: ácido fuerte
Las flechas representan la transferencia del protón en la disociación del ácido clorhídrico. Como el H_3O^+ es un ácido más débil que el HCl y el Cl^- es una base mucho más débil que el H_2O, la reacción directa se produce casi de forma completa. Por tanto, el HCl está disociado prácticamente por completo.

EJEMPLO 16.1 Identificación de ácidos y bases de Brønsted-Lowry y sus conjugados

Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases, en las reacciones directa e inversa, de la forma indicada en la Ecuación (16.4).

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$
(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$
(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$
(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

Planteamiento

Recuerde que un ácido de Brønsted-Lowry pierde un protón y una base de Brønsted-Lowry toma un protón. Considere el $HClO_2$ en la reacción (a). Pierde un protón, H^+, y se convierte en ClO_2^-. Por tanto el $HClO_2$ es un ácido y ClO_2^- es su base conjugada. Ahora considere el H_2O. Acepta el protón del $HClO_2$ y se convierte en H_3O^+. Por tanto, el H_2O es una base y H_3O^+ es su ácido conjugado. En la reacción (b), OCl^- es una base y toma un protón del agua. El OH^- producido en esta reacción es la base conjugada del H_2O.

Resolución

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$
Ácido(1) Base(2) Base(1) Ácido(2)

(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$
Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$
Base(1) Ácido(2) Ácido(1) Base(2)

(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$
Ácido(1) Base(2) Base(1) Ácido(2)

Conclusión

Observe que en (c), el $H_2PO_4^-$ actúa como un ácido pero en (d), actúa como una base. La base conjugada del $H_2PO_4^-$ es el HPO_4^{2-} (la forma desprotonada del $H_2PO_4^-$), y el ácido conjugado del $H_2PO_4^-$ es el H_3PO_4 (la forma protonada del $H_2PO_4^-$). Este es un ejemplo de la regla general de que en un par conjugado, el ácido es la forma protonada y la base es la forma desprotonada.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para cada uno de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases en las reacciones directa e inversa.

(a) $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$
(b) $HSO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + NH_4^+$
(c) $CH_3COO^- + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + Cl^-$

EJEMPLO PRÁCTICO B: De las siguientes especies, una es ácida, otra básica, y otra es anfiprótica en sus reacciones con el agua: HNO_2, PO_4^{3-}, HCO_3^-. Escriba las *cuatro* ecuaciones que representan estas características.

16.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es adecuado describir cada una de los siguientes pares como un par ácido-base conjugado? Explíquelo. **(a)** HCO_3^-–CO_3^{2-}; **(b)** HSO_3^-–SO_4^{2-}; **(c)** H_2CO_3–$H_2C_2O_4$; **(d)** HClO–ClO^-; **(e)** H_2S–S^{2-}.

La disociación del HCl en disolución acuosa (Reacción 16.5) se produce por completo porque el HCl es un ácido fuerte y tiene una gran tendencia a ceder protones al H_2O. Al mismo tiempo el ion Cl^-, la base conjugada del HCl, tiene muy poca tendencia a aceptar un protón del H_3O^+; el ion Cl^- es una base muy débil. Esta observación sugiere la siguiente generalización.

En una reacción ácido-base, el sentido favorecido de la reacción es desde el miembro más fuerte al más débil de un par conjugado ácido-base.

Con esta generalización podemos predecir que la neutralización del HCl por OH^- se produce de forma completa.

$$\underset{\substack{\text{Ácido(1)}\\\text{fuerte}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Base(2)}\\\text{fuerte}}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Base(1)}\\\text{débil}}}{Cl^-} + \underset{\substack{\text{Ácido(2)}\\\text{débil}}}{H_2O}$$

También podríamos predecir que la siguiente reacción ocurre casi exclusivamente en el sentido *inverso*.

$$\underset{\substack{\text{Ácido(1)}\\\text{débil}}}{H_2O} + \underset{\substack{\text{Base(2)}\\\text{débil}}}{I^-} \longleftarrow \underset{\substack{\text{Base(1)}\\\text{fuerte}}}{OH^-} + \underset{\substack{\text{Ácido(2)}\\\text{fuerte}}}{HI}$$

► La fuerza de los ácidos y bases que se muestra en la Tabla 16.1 es el resultado de experimentos realizados por muchos químicos.

Para poder aplicar esta generalización de forma más amplia, necesitamos tabular la fuerza de los ácidos y las bases, como se hace en la Tabla 16.1. Los ácidos más fuertes se encuentran en la parte superior izquierda de la columna, y las bases más fuertes se encuentran en la parte inferior derecha de la columna. Es importante observar *que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada*.

TABLA 16.1 Fuerza relativa de algunos ácidos y bases de Brønsted–Lowry

Aumento de la fuerza del ácido $\uparrow$

Aumento de la fuerza de la base $\downarrow$

Ácido		Base conjugada	
Ácido perclórico	$HClO_4$	Ion perclorato	ClO_4^-
Ácido yodídrico	HI	Ion yoduro	I^-
Ácido bromhídrico	HBr	Ion bromuro	Br^-
Ácido clorhídrico	HCl	Ion cloruro	Cl^-
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ion sulfato de hidrógeno	HSO_4^-
Ácido nítrico	HNO_3	Ion nitrato	NO_3^-
Ion hidronio[a]	H_3O^+	Agua[a]	H_2O
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	Ion sulfato	SO_4^{2-}
Ácido nitroso	HNO_2	Ion nitrito	NO_2^-
Ácido acético	CH_3COOH	Ion acetato	CH_3COO^-
Ácido carbónico	H_2CO_3	Ion carbonato de hidrógeno	HCO_3^-
Ion amonio	NH_4^+	Amoníaco	NH_3
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	Ion carbonato	CO_3^{2-}
Agua	H_2O	Ion hidróxido	OH^-
Metanol	CH_3OH	Ion metóxido	CH_3O^-
Amoníaco	NH_3	Ion amida	NH_2^-

[a] La combinación agua/ion hidronio indica la facilidad con que un protón pasa de una molécula de agua a otra; es decir, $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$.

Los ácidos HCl y $HClO_4$ son ácidos fuertes porque el H_2O es una base suficientemente fuerte como para aceptar protones de un ácido en una reacción que tiene lugar de forma completa. Como ambos ácidos, HCl y $HClO_4$, reaccionan por completo con el agua formando H_3O^+ (el ácido más fuerte posible en agua), se dice que el agua tiene un *efecto nivelador* sobre estos dos ácidos. Es decir, no podemos decir cuál de los dos ácidos es más fuerte en agua. ¿Cómo se puede decir entonces, como se indica en la Tabla 16.1, que el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl?

Para determinar si el $HClO_4$ o el HCl es el ácido más fuerte, necesitamos utilizar un disolvente que sea una base más débil que el agua, un disolvente que acepte más rápidamente los protones del ácido más fuerte que del más débil. En el disolvente dietil éter, $(C_2H_5)_2O$, el $HClO_4$ está completamente ionizado pero el HCl solo está parcialmente ionizado. Por tanto, el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl.

$$HClO_4 + C_2H_5{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}C_2H_5 \longrightarrow ClO_4^- + C_2H_5{-}\overset{H}{\overset{|+}{\underset{\cdot\cdot}{O}}}{-}C_2H_5$$

$$HCl + C_2H_5{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}C_2H_5 \rightleftharpoons Cl^- + C_2H_5{-}\overset{H}{\overset{|+}{\underset{\cdot\cdot}{O}}}{-}C_2H_5$$

16.3 La autodisociación del agua y la escala de pH

El agua, incluso cuando es pura, contiene una concentración muy baja de iones que pueden detectarse en medidas de conductividad eléctrica muy precisas. Los iones se forman como resultado de la naturaleza anfiprótica del agua; algunas moléculas de agua ceden protones y otras aceptan protones. En la **autodisociación** del agua, por cada molécula de H_2O que actúa como ácido, otra actúa como base, y se forman los iones hidronio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-). La reacción es reversible y en la reacción inversa el ion H_3O^+ cede un protón al ion OH^-. De hecho, la reacción inversa es mucho más importante que la reacción directa. *El equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda*. En la reacción (16.6) el ácido(1) y la base(2) son *mucho* más fuertes que el ácido(2) y la base(1).

$$\underset{\text{Base(1)}}{H_2\ddot{O}:} + \underset{\text{Ácido(2)}}{H{-}\ddot{O}{-}H} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido(1)}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base(2)}}{:\ddot{O}{-}H^-} \qquad \textbf{(16.6)}$$

Siguiendo de nuevo el método que se utilizó al escribir las constantes de equilibrio para la disociación del NH_3 y CH_3COOH, se supone una actividad de 1 para las moléculas de H_2O y se sustituyen las actividades de otras especies por sus molaridades. Para la autodisociación del agua

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

se puede escribir

$$K = [H_3O^+][OH^-]$$

◀ Un error frecuente es considerar que K_w es K_c para la reacción de autodisociación. Estrictamente hablando, es igual al producto iónico. La constante de equilibrio $K_c = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O]$ tiene el valor de $10^{-14}/55{,}55 = 1{,}8 \times 10^{-16}$ a 25 °C. En el Capítulo 19 se ve que

$$K = (a_{H_3O^+})(a_{OH^-})/(a_{H_2O})^2 = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

La Ecuación (16.6) indica que $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son iguales en agua pura. Hay varios métodos experimentales para determinar estas concentraciones y todos conducen al siguiente resultado.

En agua pura, a 25°C: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}\,M$

La condición de equilibrio para la autodisociación del agua se denomina **producto iónico del agua** y su símbolo es K_w. A 25 °C,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (16.7)$$

Puesto que K_w es una constante de equilibrio, el producto de la concentración de los iones hidronio e hidróxido debe ser siempre igual a 10^{-14}. Si se aumenta la concentración de H_3O^+ añadiendo un ácido, entonces la concentración de OH^- debe disminuir para mantener el valor de K_w. Si se aumenta la concentración de OH^- añadiendo una base, entonces la concentración de H_3O^+ debe disminuir. La ecuación (16.7) relaciona las concentraciones de H_3O^+ y OH^- y se aplica a *todas* las disoluciones acuosas, no solamente al agua pura, como se ve a continuación.

pH y pOH

Como el producto de las concentraciones de estos iones en disolución acuosa es solamente de $1,0 \times 10^{-14}$, se puede esperar que $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ sean también pequeñas, normalmente menores de 1 M, y a menudo mucho menores. La notación exponencial es útil en estas ocasiones; por ejemplo, $[H_3O^+] = 2,2 \times 10^{-13}$ M. Pero ahora vamos a considerar una forma más conveniente de describir las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido.

En 1909, el bioquímico danés Søren Sørensen propuso el término **pH** para indicar el «potencial del ion hidrógeno». Definió el pH como *el logaritmo de* $[H^+]$ *cambiado de signo.* Redefinido en función de $[H_3O^+]$*,

RECUERDE
que esta definición de pH es una de las pocas expresiones científicas que utiliza logaritmos en base 10 (log) en lugar de logaritmos naturales o neperianos (ln).

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (16.8)$$

Así, en una disolución de HCl 0,0025 M,

$$[H_3O^+] = 2,5 \times 10^{-3}\ M \quad y \quad pH = -\log(2,5 \times 10^{-3}) = 2,60$$

▶ El cálculo de logaritmos y de inversos de logaritmos (antilogaritmos) se trata en el Apéndice A. También se presentan allí las reglas de cifras significativas para logaritmos.

Para determinar la $[H_3O^+]$ que corresponde a un valor de pH determinado, hacemos el cálculo inverso. En una disolución con pH = 4,50,

$$\log[H_3O^+] = -4,50 \quad y \quad [H_3O^+] = 10^{-4,50} = 3,2 \times 10^{-5}\ M$$

También podemos definir la magnitud **pOH** como

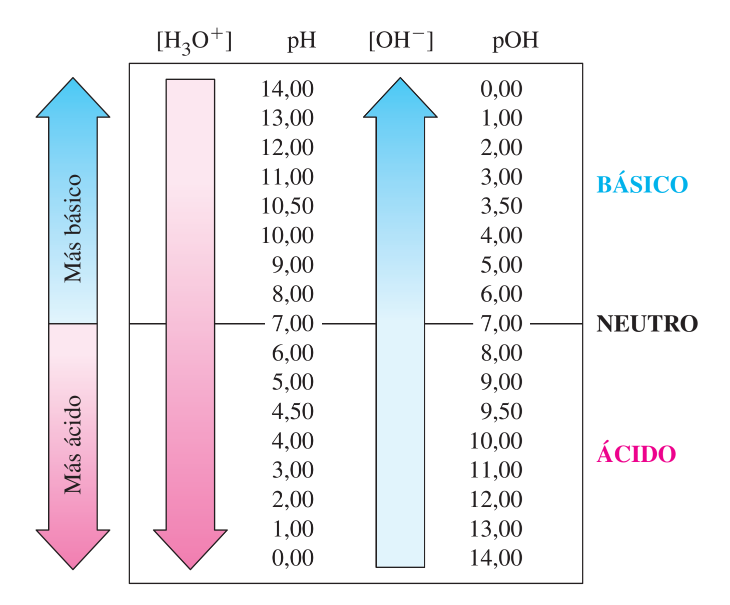
$$pOH = -\log[OH^-] \quad (16.9)$$

Podemos obtener otra expresión útil tomando el *logaritmo cambiado de signo* de la expresión de K_w, que se ha indicado para 25 °C, e introduciendo el símbolo pK_w.

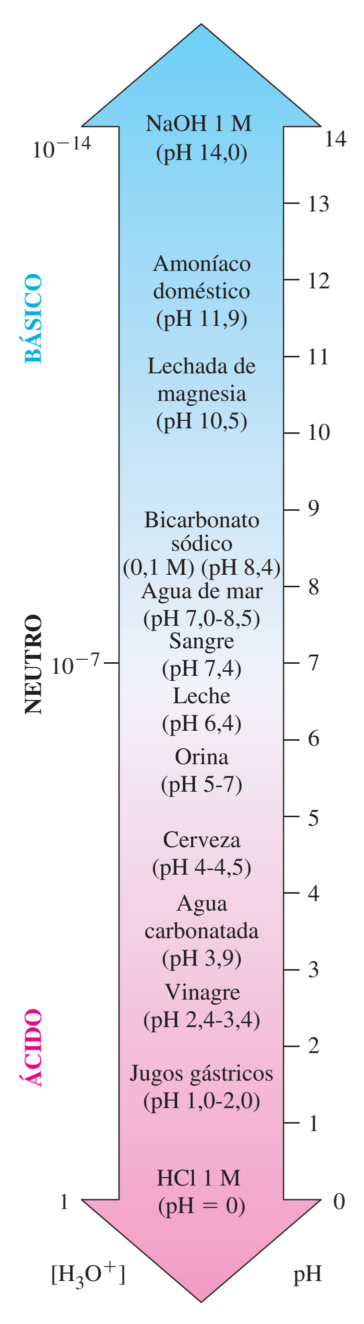
$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$
$$-\log K_w = -(\log[H_3O^+][OH^-]) = -\log(1,0 \times 10^{-14})$$
$$pK_w = -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) = -(-14,00)$$
$$= -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14,00$$

$$pK_w = pH + pOH = 14,00 \quad (16.10)$$

* En sentido estricto, habría que utilizar la *actividad* de $[H_3O^+]$, $a_{H_3O^+}$, una magnitud adimensional, pero ahora no utilizaremos actividades, de la misma manera que no las utilizamos en el Capítulo 15. Sustituiremos la actividad por el valor numérico de la molaridad de H_3O^+ de forma que algunos cálculos de pH pueden ser solo aproximados.



▲ FIGURA 16.5
Relación entre [H_3O^+], pH, [OH^-] y pOH
En disolución acuosa, la suma de los valores de pH y pOH siempre da pK_w = 14 debido al equilibrio de autodisociación del agua.



▲ FIGURA 16.6
La escala de pH y valores de pH para algunos materiales comunes.
La escala que se muestra aquí comprende el intervalo de pH de 0 a 14. También son posibles valores un poco negativos de pH, quizás hasta aproximadamente −1 (correspondientes a [H_3O^+] ≈ 10 M). También son posibles valores de pH hasta aproximadamente 15 (correspondientes a [OH^-] ≈ 10 M). Sin embargo, desde un punto de vista práctico, la escala de pH es útil únicamente en el intervalo $2 < pH < 12$. Esto es debido a que en los ácidos y las bases concentrados, las molaridades de H_3O^+ y OH^- pueden diferir bastante de sus verdaderas actividades.

Una disolución acuosa con [H_3O^+] = [OH^-] se dice que es *neutra*. En agua pura, a 25 °C, [H_3O^+] = [OH^-] = $1{,}0 \times 10^{-7}$ M y pH = 7,00. Así todas las disoluciones acuosas a 25 °C con pH = 7,00 son neutras. Si el pH es menor de 7,00, la disolución es *ácida;* si el pH es mayor de 7,00, la disolución es *básica* o alcalina. La Ecuación 16.10 establece la relación entre [H_3O^+], [OH^-], y K_w en función de pH, pOH y pK_w. Si se conoce el valor de [H_3O^+] o [OH^-], se puede calcular el valor de los otros. (*véase* la Figura 16.5).

16.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la Figura 16.5 se indica que el pH y el pOH disminuyen al aumentar [H^+] y [OH^-]. Si el pH y el pOH se hubieran definido como pH = log[H_3O^+] y pOH = log[OH^-], el pH y el pOH aumentarían al hacerlo [H^+] y [OH^-]. ¿Por qué supone que no fue adoptada esta definición alternativa? Las funciones logarítmicas aparecen frecuentemente en química, por ejemplo en cinética química y termodinámica, pero están basadas en logaritmos naturales, ln. ¿Por qué supone que no fueron adoptadas las definiciones pH = −ln[H_3O^+] y pOH = −ln[OH^-]?

En la Figura 16.6 se indican los valores de pH de algunas sustancias. Estos valores y otros muchos ejemplos en este capítulo y en el próximo nos ayudarán a familiarizarnos con el concepto de pH. Más adelante veremos dos métodos de medida del pH: por medio de indicadores ácido-base (*véase* la Sección 17.3) y con medidas eléctricas (*véase* la Sección 20.4).

EJEMPLO 16.2 Relación entre [H_3O^+], [OH^-], pH y pOH

En un experimento de laboratorio los estudiantes midieron el pH de muestras de agua de lluvia y de amoníaco para uso doméstico. Determine **(a)** la [H_3O^+] en el agua de lluvia si su pH es 4,35; **(b)** la [OH^-] en el amoníaco si su pH es 11,28.

Planteamiento

En este ejemplo se utiliza la definición pH = −log[H_3O^+]. Para el pOH primero se calcula el pOH utilizando pOH = 14 − pH, y después utilizando pOH = −log[OH^-]. Para calcular la concentración a partir de un pH, se toma el antilogaritmo tomando la potencia de 10 elevado al pH cambiado de signo.

(continúa)

Resolución

(a) $\log[H_3O^+] = -pH = -4{,}35$

$[H_3O^+] = 10^{-4{,}35} = 4{,}5 \times 10^{-5}\,M$

(b) $pOH = 14{,}00 - pH = 14{,}00 - 11{,}28 = 2{,}72$

Ahora se utiliza la definición $pOH = -\log[OH^-]$.

$$\log[OH^-] = -pOH = -2{,}72$$
$$[OH^-] = 10^{-2{,}72} = 1{,}9 \times 10^{-3}\,M$$

Conclusión

El procedimiento de calcular la concentración del ion hidronio, $[H_3O^+]$, a partir del pH es sencillamente el antilogaritmo del pH cambiado de signo. Para determinar la concentración de $[OH^-]$ a partir del pH, primero se calcula el pOH, que es 14 − pH, y después se calcula $[OH^-]$. Tenga cuidado cuando resuelva este tipo de problemas, y vaya directamente a lo que tenga que calcular.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Unos estudiantes encontraron que una muestra de yogur tenía un pH de 2,85. ¿Cuáles son las concentraciones $[H^+]$ y $[OH^-]$ en el yogur?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se encontró que el pH de una disolución de HCl en agua era 2,50. ¿Qué volumen de agua debería añadir a 1,00 L de esta disolución para aumentar el pH hasta 3,10?

▶ Muchas personas consideran que los ácidos fuertes son más peligrosos que las bases fuertes, sin embargo las bases fuertes pueden producir quemaduras importantes y deben ser tratadas con mucho cuidado igual que los ácidos.

16.4 Ácidos fuertes y bases fuertes

Como indica la ecuación (16.5), la disociación del HCl en disolución acuosa diluída

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

se produce prácticamente por completo*. Por el contrario, la Ecuación (16.6) sugiere que la autodisociación del agua se produce únicamente en una extensión muy pequeña. Como resultado se puede deducir que al calcular $[H_3O^+]$ en una disolución acuosa de un ácido fuerte, la única fuente significativa de H_3O^+ es el ácido fuerte. La contribución de la autodisociación del agua puede despreciarse *a menos que la disolución sea extremadamente diluida.*

▶ La dilución de los ácidos y bases fuertes normalmente es exotérmica. Nunca añada agua a ácidos y bases fuertes concentrados, especialmente a ácido sulfúrico, ya que el calor de dilución hará hervir el agua añadida y salpicará ácido concentrado.

EJEMPLO 16.3 Cálculo de la concentración de los iones en una disolución acuosa de un ácido fuerte

Calcule $[H_3O^+]$, $[Cl^-]$ y $[OH^-]$ en el HCl(aq) 0,015 M.

Planteamiento

Puesto que el HCl es ácido fuerte, todo el HCl se disocia. La concentración de ion hidronio es igual a la molaridad de la disolución. La concentración de ion hidróxido se calcula utilizando el equilibrio en agua ya que el producto de la concentración de ion hidronio y de la concentración de ion hidróxido debe ser igual a $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$.

Resolución

Por tanto,

$$[H_3O^+] = 0{,}015\,M$$

* En disoluciones acuosas muy concentradas, el HCl no existe exclusivamente como iones H_3O^+ y Cl^- separados. Una prueba de esto es el olor del HCl en el vapor en equilibrio con estas disoluciones.

Además, debido a que se produce un ion Cl^- por cada ion H_3O^+,

$$[Cl^-] = [H_3O^+] = 0{,}015\ M$$

Para calcular $[OH^-]$, deben hacerse las consideraciones siguientes:

1. Todos los iones OH^- proceden de la autodisociación del agua, por la reacción (16.6).
2. Los valores de $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ deben ser consistentes con el valor de K_w del agua.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Así se tiene

$$[OH^-] = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}5 \times 10^{-2}} = 6{,}7 \times 10^{-13}\ M$$

Conclusión

La autodisociación del agua contribuye con cantidades iguales de OH^- y H_3O^+ a la disolución. Los resultados de este ejemplo demuestran que la autodisociación del agua contribuye solo con una pequeña cantidad ($6{,}7 \times 10^{-13}$ M) de OH^- y H_3O^+. La autodisociación del agua, normalmente, pero no siempre, juega un papel muy pequeño en la determinación del pH de una disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Una disolución de HI(aq) 0,0025 M tiene $[H_3O^+] = 0{,}0025$ M. Calcule $[I^-]$, $[OH^-]$, y el pH de la disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si se disuelven 535 mL de HCl *gaseoso* a 26,5 °C y 747 mmHg, en suficiente agua para preparar 625 mL de disolución, ¿cuál es el pH de esta disolución?

Las bases fuertes habituales son hidróxidos iónicos. Cuando estas bases se disuelven en agua, las moléculas de H_2O separan los cationes y aniones (OH^-) de la base. Como la autodisociación del agua se produce en una extensión muy limitada, es una fuente despreciable de iones OH^-. Esto significa que al calcular $[OH^-]$ en una disolución acuosa de una base fuerte, la base fuerte es la única fuente importante de OH^-, *a menos que la disolución sea extremadamente diluida.*

Como se indicó en el Capítulo 5, el número de ácidos fuertes y bases fuertes habituales es bastante pequeño. Trate de memorizar la lista de la Tabla 16.2.

EJEMPLO 16.4 Cálculo del pH de una disolución acuosa de una base fuerte

El hidróxido de calcio (cal apagada), $Ca(OH)_2$, es la base fuerte más barata y es la que se utiliza generalmente en las operaciones industriales en las que no se necesitan concentraciones altas de OH^-. El $Ca(OH)_2$ es poco soluble en agua, solo 0,16 g de $Ca(OH)_2$/100,0 mL de disolución a 25 °C. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2$(aq) a 25 °C?

Planteamiento

Debido a que el volumen de la disolución no se especifica, puede asumirse que es 100,0 mL = 0,1000 L. La disolución resultante será básica, de manera que hay que fijar la atención sobre el ion hidróxido. Para resolver este problema, primero se calcula la molaridad de la disolución, y después se determina la concentración del ion hidróxido en esta disolución. Finalmente, se calcula el pOH y después el pH.

Resolución

Se expresa la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en molaridad.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}16\ g\ Ca(OH)_2 \times \dfrac{1\ mol\ Ca(OH)_2}{74{,}1\ g\ Ca(OH)_2}}{0{,}1000\ L} = 0{,}022\ M\ Ca(OH)_2$$

(continúa)

Se relaciona la molaridad del OH^- con la molaridad del $Ca(OH)_2$.

$$[OH^-] = \frac{0{,}022 \text{ mol } Ca(OH)_2}{1 \text{ L}} \times \frac{2 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol } Ca(OH)_2} = 0{,}044 \text{ M } OH^-$$

Se calcula el pOH y, a partir de él, el pH.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}044 = 1{,}36$$
$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 1{,}36 = 12{,}64$$

Conclusión

Un error frecuente es despreciar el factor 2 mol OH^-/1 mol $Ca(OH)_2$ al calcular $[OH^-]$. Cuando se resuelven problemas que implican disoluciones básicas, a menudo se obtiene primero el pOH. Debe recordarse finalizar el problema y convertir el pOH en pH. Por último, si bien el $Ca(OH)_2$ es un hidróxido salino ligeramente soluble, se observa que el pH de la disolución es bastante alto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La leche de magnesia es una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ y su solubilidad es 9,63 mg $Mg(OH)_2$/100,0 mL de disolución a 20 °C. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada de $Mg(OH)_2$ a 20 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule el pH de una disolución acuosa de KOH al 3,00 por ciento en masa y cuya densidad es 1,0242 g/mL.

TABLA 16.2 Los ácidos fuertes y bases fuertes más frecuentes

Ácidos	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4[a]	$Mg(OH)_2$
	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$

[a] El H_2SO_4 se disocia en dos etapas diferentes. Es un ácido fuerte solo en su primera disociación (*véase* pág. 720).

16.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo calcular $[H_3O^+]$ en una disolución muy diluida de un ácido fuerte?

El método del Ejemplo 16.3 no sirve para calcular el pH de una disolución de HCl tan diluida como $1{,}0 \times 10^{-8}$ M. Según este método, escribiríamos $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M y el pH = 8,00. Pero, ¿cómo puede tener un pH mayor que 7 una disolución de un ácido fuerte, aunque sea muy diluida? La dificultad es que con esta dilución extrema debemos considerar dos fuentes de H_3O^+. Las fuentes de H_3O^+ y las concentraciones de este ion a partir de ambas fuentes, se indican a continuación:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
Molaridad: x x

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
Molaridad: $1{,}0 \times 10^{-8}$ $1{,}0 \times 10^{-8}$

Para satisfacer la expresión de K_w para el agua en esta disolución, se utiliza la ecuación (16.7) y se obtiene

$$[H_3O^+][OH^-] = (x + 1{,}0 \times 10^{-8})x = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Esta expresión se reordena en la forma cuadrática

$$x^2 + (1{,}0 \times 10^{-8}x) - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$

La solución a esta ecuación es $x = 9{,}5 \times 10^{-8}$ M . Después, se combina $[H_3O^+]$ procedente de las dos fuentes y obtenemos $[H_3O^+] = (9{,}5 \times 10^{-8}) + (1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}05 \times 10^{-7}$ M, y el pH = 6.98.

A partir de este resultado, se concluye que el pH es ligeramente menor que 7, como es de esperar para una disolución muy diluida, y que la autodisociación del agua contribuye a la concentración del ion hidronio casi diez veces más que el ácido fuerte.

16.5 Ácidos débiles y bases débiles

En la Figura 16.7 se ilustran dos formas de observar que se ha producido la disociación en una disolución acuosa de un ácido: una es por el color de un indicador ácido-base y la otra, por la respuesta de un pH-metro. El color rosa de la disolución en la Figura 16.7

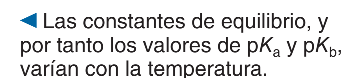
indica que el pH del HCl 0,10 M es *menor de 1,2*. El pH-metro registra un valor de 1,20, justo lo que se espera para una disolución de un *ácido fuerte* con $[H_3O^+]$ aproximadamente igual a 0,1 M. El color amarillo de la disolución de la Figura 16.7 indica que el pH de CH_3COOH (ácido acético) 0,1 M es *2,8 o mayor*. El pH-metro indica 2,80.

Así se ve que dos ácidos pueden tener molaridades idénticas pero diferentes valores de pH. La molaridad de un ácido indica simplemente que se puso esta cantidad en la disolución, pero $[H_3O^+]$ y el pH dependen de lo que *sucede* en la disolución. En las dos disoluciones se produce la autodisociación del agua, pero ésta es despreciable. La disociación del HCl, un ácido fuerte, puede suponerse que se produce de forma completa, como indica la Ecuación (16.5). Como ya se ha indicado previamente, la disociación del CH_3COOH, un ácido débil, es una reacción reversible que alcanza una situación de equilibrio*.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad \textbf{(16.11)}$$

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción (16.11) es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \times 10^{-5} \qquad \textbf{(16.12)}$$



◀ Las constantes de equilibrio, y por tanto los valores de pK_a y pK_b, varían con la temperatura.

Igual que el pH es una forma abreviada de designar $[H_3O^+]$, el pK se utiliza para designar la constante de equilibrio. Es decir, **p*K*** = −log *K*. Así para el ácido acético,

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = -(-4,74) = 4,74$$

Igual que sucede con otras constantes de equilibrio, cuanto mayor es el valor de K_a (o K_b para una base), mayor es el desplazamiento de la situación de equilibrio en el sentido directo de la reacción. Y cuanto mayor es la disociación, mayores son las concentraciones de los iones producidos. Las constantes de disociación deben determinarse *experimentalmente.*

◀ El pK = −log K se introduce de modo que los valores muy grandes o muy pequeños que pueda presentar K puedan tratarse más fácilmente.

◀ En la mayor parte de los pH-metros de laboratorio se puede leer hasta 0,01 unidades de pH. En algunos pH-metros para trabajo de investigación puede leerse hasta 0,001 unidades, pero a menos que se tomen precauciones especiales, la lectura de un pH-metro puede no corresponder al pH verdadero.

▲ FIGURA 16.7
Comparación entre ácidos fuertes y débiles
El color del indicador azul de timol, que está presente en ambas disoluciones, depende del pH de la disolución.

$$\underset{\text{Rojo}}{pH} < 1,2 < \underset{\text{Naranja}}{pH} < 2,8 < \underset{\text{Amarillo}}{pH}$$

El fundamento del pH-metro se discutirá en la Sección 20.4. A la izquierda, una disolución de HCl 0,1 M con pH ≈ 1. El pH-metro muestra un valor de 1,20 en lugar de 1,00 debido a que la molaridad de la disolución de HCl es, de hecho, ligeramente menor que 0,1 M. A la derecha, una disolución de CH_3COOH 0,1 M con pH ≈ 2,8.

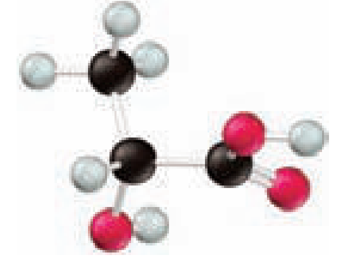
*Hemos estado escribiendo las ecuaciones de disociación de la forma: ácido (1) + base (2) ⇌ base (1) + ácido (2). Aquí hemos escrito ácido (1) + base (2) ⇌ ácido (2) + base (1) para resaltar el ion H_3O^+, la especie que normalmente es el objeto del cálculo.

TABLA 16.3 Constantes de disociación de algunos ácidos y bases débiles en agua 25 °C

	Equilibrio de ionización	Constante de ionización K	pK
Ácido		K_a =	pK_a =
Ácido yódico	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	$1{,}6 \times 10^{-1}$	0,80
Ácido cloroso	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1{,}1 \times 10^{-2}$	1,96
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClCH_2COO^-$	$1{,}4 \times 10^{-3}$	2,85
Ácido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$7{,}2 \times 10^{-4}$	3,14
Ácido fluorhídrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6{,}6 \times 10^{-4}$	3,18
Ácido fórmico	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	3,74
Ácido benzoico	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6{,}3 \times 10^{-5}$	4,20
Ácido hidrazoico	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	$1{,}9 \times 10^{-5}$	4,72
Ácido acético	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Ácido hipocloroso	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2{,}9 \times 10^{-8}$	7,54
Ácido cianhídrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6{,}2 \times 10^{-10}$	9,21
Fenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,00
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$1{,}8 \times 10^{-12}$	11,74
Base		K_b =	pK_b =
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	$6{,}9 \times 10^{-4}$	3,16
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}3 \times 10^{-4}$	3,37
Amoníaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydroxilamina	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9{,}1 \times 10^{-9}$	8,04
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1{,}5 \times 10^{-9}$	8,82
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7{,}4 \times 10^{-10}$	9,13

Fuerza del ácido (↑)

Fuerza de la base (↑)



▲ Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$.

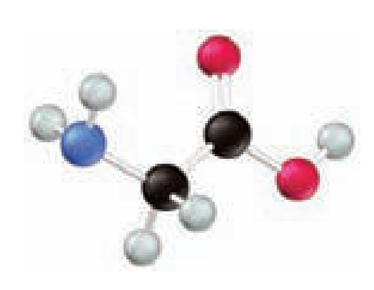
En la Tabla 16.3 se muestran algunos valores para ácidos débiles y bases débiles, y en el Apéndice D se encuentra una lista más extensa.

Identificación de ácidos y bases débiles

Un gran número de ácidos débiles tienen la misma característica estructural que el ácido acético: un grupo —COOH como parte de la molécula. El *grupo carboxílico* es una característica común de muchos ácidos orgánicos incluyendo los ácidos con importancia biológica como el ácido láctico y todos los aminoácidos, incluída la glicina. Se utilizarán algunos ácidos carboxílicos como ejemplos en éste y en capítulos posteriores.

En general, para distinguir entre un ácido débil y un ácido fuerte, solo se necesita recordar la media docena de ácidos fuertes que se encuentran en la Tabla 16.2 que son los ácidos fuertes más comunes. A menos que se informe de lo contrario puede suponerse que cualquier ácido que no se encuentre en la Tabla 16.2, es un ácido débil.

A primera vista, parece que las bases débiles son más difíciles de identificar que los ácidos débiles ya que no hay un elemento característico como el H escrito al principio de la fórmula. Por otro lado, en la Tabla 16.3 se puede ver que todas las bases excepto una, la piridina, pueden considerarse como una molécula de amoníaco en la que se ha sustituido uno de los átomos de H por otro grupo (—C_6H_5, —C_2H_5, —OH o —CH_3). La sustitución de un átomo de H por un grupo metilo, —CH_3, se indica en las siguientes fórmulas estructurales,



▲Glicina, NH_2CH_2COOH.

```
H—N—H        H
  |          |
  H       H—C—N—H
             |  |
             H  H
Amoníaco    Metilamina
```

Se puede representar la disociación de la metilamina de la siguiente manera:

$$\underset{\text{Base}}{H_3C{-}\ddot{N}H{-}H} + \underset{\text{Ácido}}{H{-}\ddot{O}{:}{-}H} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido}}{H_3C{-}NH_2^{+}{-}H} + \underset{\text{Base}}{H{-}\ddot{O}{:}^{-}}$$

Piridina, C_5H_5N.

La expresión de la constante de disociación es

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = 4{,}2 \times 10^{-4} \qquad \textbf{(16.13)}$$

No todas las bases débiles contienen N, pero son tantas las que lo tienen que merece la pena recordar el comportamiento similar al NH_3 señalado aquí. Estas bases débiles derivadas del amoníaco se denominan *aminas*.

16.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible que una disolución de un ácido débil tenga un pH menor que una disolución de un ácido fuerte? Si no es así, ¿por qué no? Si es posible, ¿bajo qué condiciones?

Ejemplos representativos

Para algunos estudiantes, los cálculos de equilibrios en disolución se encuentran entre los más difíciles de la química general. A veces la dificultad se encuentra en distinguir lo que es importante en un determinado problema. El número de diferentes tipos de cálculos parece muy elevado aunque en realidad es bastante reducido. La clave en la resolución de los problemas de equilibrio se encuentra en ser capaces de imaginar lo que está sucediendo. Estas son algunas preguntas que debe hacerse.

- ¿Cuáles son las principales especies en disolución?
- ¿Cuáles son las reacciones químicas que las producen?
- ¿Hay alguna reacción que pueda despreciarse, como por ejemplo la autodisociación del agua?
- ¿Se puede hacer alguna suposición que sirva para simplificar los cálculos del equilibrio?
- ¿Cuál es la respuesta razonable al problema? Por ejemplo, la disolución final, ¿debería ser ácida ($pH < 7$) o básica ($pH > 7$)?

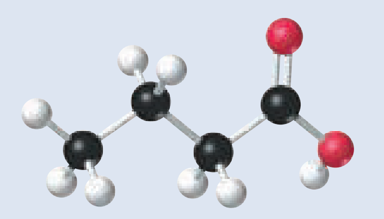
En resumen, primero piense en el problema de forma *cualitativa.* A veces, incluso puede que no tenga que hacer ningún cálculo. A continuación organice los datos relevantes de manera clara y lógica. De esta forma, muchos problemas que al principio pueden parecer nuevos, seguirán un modelo conocido. Busque otros puntos de apoyo según avance en este capítulo y en los dos capítulos siguientes.

El Ejemplo 16.6 presenta un problema frecuente que implica ácidos débiles y bases débiles: el cálculo del pH de una disolución de molaridad conocida. El cálculo implica siempre una ecuación de segundo grado, pero muy a menudo se puede hacer una hipótesis para simplificarla ahorrando tiempo y esfuerzo.

EJEMPLO 16.5 Determinación del valor de K_a a partir del pH de una disolución de un ácido débil

El ácido butírico, $CH_3(CH_2)_2COOH$, se utiliza en la obtención de compuestos que se emplean en jarabes y sabores artificiales. Se encuentra que una disolución acuosa de ácido butírico 0,250 M tiene un pH de 2,72. Determine K_a para el ácido butírico.

$$CH_3(CH_2)_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3(CH_2)_2COO^- \qquad K_a = ?$$



▲ Ácido butírico, $CH_3CH_2CH_2COOH$.

Planteamiento

Para el $CH_3(CH_2)_2COOH$, K_a es probablemente mucho mayor que K_w. Por tanto, se puede suponer que la autodisociación del agua es despreciable y que la disociación del ácido butírico es la única fuente de H_3O^+. Tratemos la situación como si primero se disolviera el $CH_3(CH_2)_2COOH$ en forma molecular y después las moléculas se disociaran hasta que se alcanza el equilibrio. Esto es, se escribe la ecuación química ajustada y se utiliza como base para una tabla ICE, como se indicó en el Capítulo 15. Las concentraciones de H_3O^+ y $CH_3(CH_2)_2COO^-$ en el equilibrio se representarán por x M.

Resolución

	$CH_3(CH_2)_2COOH + H_2O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ CH_3(CH_2)_2COO^-$
conc. inicial:	0,250 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0,250 - x)$ M	x M	x M

Pero x es conocido. Es el valor de $[H_3O^+]$ en la disolución, que puede calcularse a partir del pH.

$$\log[H_3O^+] = -pH = -2,72$$
$$[H_3O^+] = 10^{-2,72} = 1,9 \times 10^{-3} = x$$

Ahora puede obtenerse el valor de K_a a partir de la siguiente expresión, al sustituir el valor conocido de x.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3(CH_2)_2COO^-]}{[CH_3(CH_2)_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0,250 - x}$$

$$= \frac{(1,9 \times 10^{-3})(1,9 \times 10^{-3})}{0,250 - (1,9 \times 10^{-3})} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Conclusión

Observe que el supuesto inicial era correcto: K_a es mucho mayor que K_w.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ácido hipocloroso, HOCl, se utiliza en el tratamiento del agua y como desinfectante en las piscinas. Una disolución de HOCl 0,150 M tiene un pH de 4,18. Determine K_a para el ácido hipocloroso.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La droga de elevado consumo cocaína es un alcaloide. Los alcaloides se detectan por su sabor amargo, que es una indicación de sus propiedades básicas. La cocaína, $C_{17}H_{21}O_4N$, es soluble en agua hasta 0,17 g/100 mL de disolución, y la disolución saturada tiene un pH = 10,08. ¿Cuál es el valor de K_b para la cocaína?

$$C_{17}H_{21}O_4N + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{21}O_4NH^+ + OH^- \qquad K_b = ?$$

EJEMPLO 16.6 Cálculo del pH de una disolución de un ácido débil

Demuestre por cálculo que el pH de una disolución de CH_3COOH 0,100 M debería tener aproximadamente el valor indicado en el pH-metro en la Figura 16.7; es decir, pH ≈ 2,8.

Planteamiento

Sabemos que, en este caso, K_a es mucho mayor que K_w. De nuevo vamos a tratar la situación como si el CH_3COOH primero se disolviera en forma molecular y después se disociara hasta alcanzar el equilibrio. En este caso x es una cantidad desconocida que debe obtenerse mediante una solución algebraica.

Resolución

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	CH_3COO^-
conc. inicial:	0,100 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0{,}100 - x)$ M	x M	x M

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{0{,}100 - x} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Podríamos resolver esta ecuación como una ecuación de segundo grado, pero para simplificar, vamos a hacer una aproximación que es frecuentemente válida. Se supone que x es muy pequeño comparado con 0,100. Es decir, se supone que $(0{,}100 - x) \approx 0{,}100$

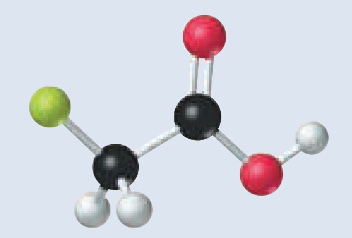
$$x^2 = 0{,}100 \times 1{,}8 \times 10^{-5} = 1{,}8 \times 10^{-6}$$

$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-6}} = 1{,}3 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

Ahora debemos comprobar la hipótesis utilizada: $0{,}100 - 0{,}0013 = 0{,}099 \approx 0{,}100$. Nuestra aproximación es buena hasta aproximadamente una parte de cada cien (1 por ciento) y es válida para un cálculo con dos o tres cifras significativas.

Finalmente,

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(1{,}3 \times 10^{-3}) = -(-2{,}89) = 2{,}89$$

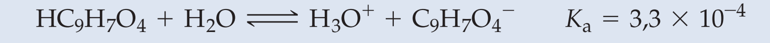


▲ Ácido fluoroacético, CH_2FCOOH.

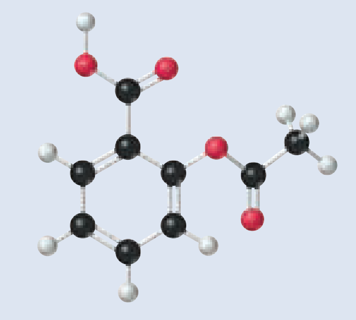
Conclusión

Se observa que nuestra respuesta es muy próxima al número del pH-metro. Por tanto, nuestro supuesto para simplificar el cálculo era razonable. Este tipo de supuesto puede que no funcione, de modo que necesitemos comprobar la respuesta final hasta que estemos satisfechos sabiendo cuando se puede o no aplicar el supuesto para simplificar los cálculos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La fuerza de los ácidos carboxílicos aumenta sustituyendo los átomos de hidrógeno unidos al carbono por átomos de halógeno. Demuestre que el pH de una disolución de ácido fluoroacético, CH_2FCOOH, es menor que la calculada en el Ejemplo 16.6 para el CH_3COOH 0,100 M.



$$CH_2FCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2FCOO^- \qquad K_a = 2{,}6 \times 10^{-3}$$



▲ Ácido acetilsalicílico, $C_6H_4(OOCCH_3)COOH$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ácido acetilsalicílico, $HC_9H_7O_4$, es el componente activo de la aspirina. Causa el malestar de estómago que algunas personas sienten cuando toman aspirina. Dos tabletas de aspirina extrafuerte, con 500 mg de ácido acetilsalicílico cada una, se disuelven en 325 mL de agua. ¿Cuál es el pH de esta disolución?

$$HC_9H_7O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_9H_7O_4^- \qquad K_a = 3{,}3 \times 10^{-4}$$

EJEMPLO 16.7 Límites de una aproximación

¿Cuál es el pH de una disolución de $CH_3NH_2(aq)$ 0,00250 M? Para la metilamina, $K_b = 4{,}2 \times 10^{-4}$.

Planteamiento

En este ejemplo se aplicarán las mismas técnicas que en el Ejemplo 16.6. Se resolverá el problema dos veces para comprobar que la suposición simplificadora fracasa para ácidos débiles y bases débiles a concentraciones muy bajas.

(continúa)

Resolución

$$\begin{array}{llccc} & \mathbf{CH_3NH_2 + H_2O} & \rightleftharpoons & \mathbf{CH_3NH_3^+} & \mathbf{+\ OH^-} \\ \text{conc. inicial:} & 0{,}00250\ \text{M} & & — & — \\ \text{cambios:} & -x\ \text{M} & & +x\ \text{M} & +x\ \text{M} \\ \text{conc. en equil:} & (0{,}00250 - x)\ \text{M} & & x\ \text{M} & x\ \text{M} \end{array}$$

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{x \cdot x}{0{,}00250 - x} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

Ahora suponemos que x es mucho menor que 0,00250 y que $0{,}00250 - x \approx 0{,}00250$.

$$\frac{x^2}{0{,}00250} = 4{,}2 \times 10^{-4} \qquad x^2 = 1{,}1 \times 10^{-6} \qquad [OH^-] = x = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

El valor de x es aproximadamente la mitad de 0,00250, demasiado grande para despreciarlo. Esto significa tener que utilizar la ecuación *de segundo grado*.

$$\frac{x^2}{0{,}00250 - x} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + (4{,}2 \times 10^{-4}x) - (1{,}1 \times 10^{-6}) = 0$$

$$x = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(4{,}2 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}1 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm (2{,}1 \times 10^{-3})}{2} = 8{,}4 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log(8{,}4 \times 10^{-4}) = 3{,}08$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 3{,}08 = 10{,}92$$

Conclusión

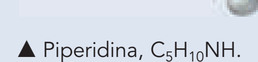
Después de aplicar el supuesto simplificador, si el valor de x es un porcentaje importante de la concentración inicial, por ejemplo, mayor que el 5 por ciento, entonces no se debe utilizar la simplificación para obtener la concentración de hidronio.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el pH de $CH_2FCOOH(aq)$ 0,015 M?

$$CH_2FCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2FCOO^- \qquad K_a = 2{,}6 \times 10^{-3}$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: La piperidina es una base que se encuentra en cantidades pequeñas en la pimienta negra. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa que contiene 114 mg de piperidina en 315 mL de disolución?

$$C_5H_{11}N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_{11}NH^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}6 \times 10^{-3}$$



▲ Piperidina, $C_5H_{10}NH$.

16.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo calcular el pH de una disolución muy diluida de un ácido débil?

Piense que esta cuestión es similar a la expuesta en el Apartado 16.1 ¿Está preguntándose...?, excepto que aquí el ácido en cuestión es débil, representado por HA, en lugar de fuerte. El método inicial es semejante: escriba dos ecuaciones que representen las fuentes de $[H_3O^+]$, e indique las concentraciones de las diferentes especies en disolución.

$$\begin{array}{lcccccc} & H_2O + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & OH^- \\ \textit{Molaridad:} & & & x & & x \\ & HA + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & A^- \\ \textit{Molaridad:} & M - y & & y & & y \end{array}$$

El principal objetivo es determinar $[H_3O^+]$ en la disolución, que es $x + y$. A partir de $[H_3O^+]$, se puede obtener fácilmente el pH.

La principal tarea es resolver un sistema de dos ecuaciones en x e y. Las dos ecuaciones son

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (x + y) \times x = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x + y) \times y}{(M - y)}$$

Observe los tres puntos siguientes en estas ecuaciones. (1) Puede haber solo un valor de $[H_3O^+]$ en la disolución que es $(x + y)$ que aparece en las dos ecuaciones. (2) La concentración estequiométrica del ácido es M, su molaridad, y su concentración *de equilibrio* es $[HA] = M - y$. El valor numérico de M depende de cada caso particular. (3) De forma análoga, el valor numérico de K_a depende de cada caso particular. Se obtiene x resolviendo la expresión de K_a

$$x = \frac{K_a(M - y)}{y} - y \quad \text{y} \quad x + y = \frac{K_a(M - y)}{y}$$

Cuando se sustituyen estos valores de x y $(x + y)$ en la ecuación de K_w, se obtiene

$$K_w = \frac{K_a(M - y)}{y} \times \left(\frac{K_a(M - y)}{y} - y\right) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

El valor de y que satisface esta ecuación no es difícil de obtener por el método de aproximaciones sucesivas que se ilustra en el Apéndice A.

Se deja al lector la realización de este cálculo (*véase* el Ejercicio 89), pero encontrará que para el HCN $1{,}0 \times 10^{-5}$ M ($K_a = 6{,}2 \times 10^{-10}$), $y \cong 4{,}8 \times 10^{-8}$, $(x + y) \cong 1{,}3 \times 10^{-7}$, y el pH $\cong$ 6,90. Este pH parece realmente razonable para una disolución muy diluida de un ácido débil en agua, justo por debajo del pH neutro de 7,00.

Finalmente, podemos utilizar los resultados de la discusión anterior para establecer un criterio a la hora de despreciar la autodisociación del agua en los cálculos. Cuando hacemos esto, estamos suponiendo que $y \gg x$, de forma que $y \approx x + y$ y $yx \approx (x + y)x = [H_3O^+][OH^-] = K_w$. Además, si $y \gg x$, entonces $y^2 \gg K_w$. ¿Para qué valores de y se puede decir que $y \gg x$? Se va a tomar el valor máximo de x consistente con la aproximación de despreciar la autodisociación del agua, que es $1/100\ y$ que, como se muestra más abajo, significa que $[H_3O^+]$ debe ser mayor de 10^{-6} M.

$$y^2 > y \times x = y \times \frac{y}{100} = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$y^2 > 1 \times 10^{-12} \quad \text{y} \quad y > 1 \times 10^{-6}$$

En los cálculos ácido-base, primero se deben aplicar las hipótesis simplificadoras, despreciar K_w y suponer que [HA] representa la molaridad del ácido. Después debe comprobarse que la respuesta para $[H_3O^+]$ es mayor que 1×10^{-6} M y el criterio del 5 por ciento que se muestra en el siguiente apartado.

Más sobre hipótesis simplificadoras

La hipótesis habitual es que el tratamiento de un ácido o base débil permanece prácticamente sin ionizar, de forma que $M - x \approx M$. En general esta hipótesis es válida si la molaridad del ácido débil, M_A, o de la base débil, M_B, supera el valor de K_a o K_b como mínimo por un factor de 100. Es decir,

◀ Asegúrese de establecer una distinción clara entre la *propiedad* (molaridad, *M*) y la *unidad* en que esta se expresa, M = mol/L.

$$\frac{M_A \text{ (o } M_B)}{K_a \text{ (o } K_b)} > 100$$

En cualquier caso es importante verificar la validez de cualquier hipótesis introducida. Si la hipótesis es buena con un porcentaje de desviación pequeño, digamos menor del 5 por ciento, se suele considerar válida. En el Ejemplo 16.6, la hipótesis simplificadora era buena en un 1 por ciento, pero en el Ejemplo 16.7 se desviaba el 40 por ciento.

Grado de disociación

Podemos describir en qué medida se produce la disociación de un ácido débil o base débil determinando el grado de disociación o el porcentaje de disociación. Es conveniente introducir el símbolo genérico HA para cualquier ácido débil y A^- para la base conjugada del ácido HA.

Para la disociación $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ el **grado de disociación** es la fracción de moléculas de ácido que se disocian. Así, si la disociación de HA 1,00 M produce $[H_3O^+] = [A^-] = 0{,}05$ M, el grado de disociación es igual a 0,05 M/1,00 M = 0,05. El **porcentaje de disociación** da la proporción de moléculas disociadas expresada en porcentaje.

$$\text{porcentaje de disociación} = \frac{\text{molaridad del } H_3O^+ \text{ obtenida a partir de HA}}{\text{molaridad inicial de HA}} \times 100\% \qquad \textbf{(16.14)}$$

Si, por ejemplo, el grado de disociación es de 0,05, entonces el porcentaje de disociación es del 5 por ciento.

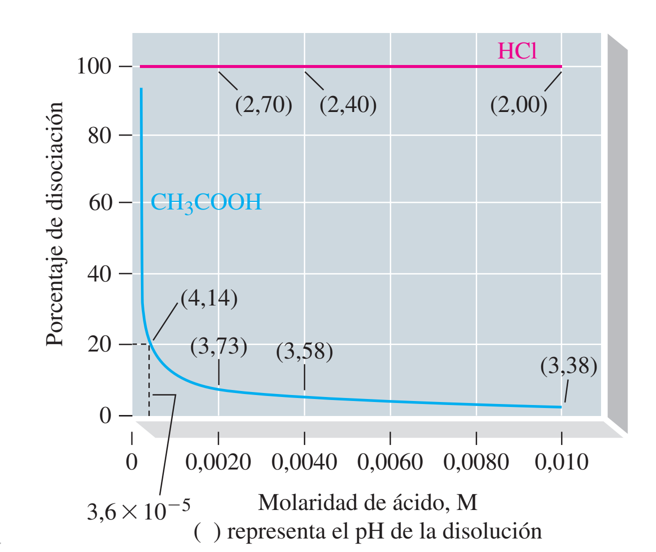
En la Figura 16.8 se compara el porcentaje de disociación y la molaridad de la disolución para un ácido débil y un ácido fuerte. El Ejemplo 16.8 muestra mediante cálculos que el porcentaje de disociación (y el grado de disociación) de un ácido débil o de una base débil *aumenta* al hacerse la disolución *más diluída,* un hecho que también se puede demostrar por un simple análisis de la reacción de disociación.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

En el equilibrio, el número de moles del ácido HA, n_{HA}, el número de moles de H_3O^+, $n_{H_3O^+}$, y el número de moles de A^-, n_{A^-} se encuentran presentes en un volumen de V litros. La expresión de K_a es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(n_{H_3O^+}/V)(n_{A^-}/V)}{n_{HA}/V} = \frac{(n_{H_3O^+})(n_{A^-})}{n_{HA}} \times \frac{1}{V}$$

Cuando se diluye la disolución, el volumen V aumenta, $1/V$ disminuye, y la relación $(n_{H_3O^+})(n_{A^-})/n_{HA}$ debe aumentar para mantener constante el valor de K_a. Esto requiere que $n_{H_3O^+}$ y n_{A^-} aumenten y que n_{HA} disminuya, lo que significa un aumento en el porcentaje de disociación (grado de disociación).



▶ FIGURA 16.8
Porcentaje de disociación de un ácido en función de la concentración.
En el intervalo de concentración que se muestra, el HCl, un ácido fuerte, está disociado el 100 por cien. El porcentaje de disociación del CH_3COOH, un ácido débil, aumenta desde aproximadamente el 4 por ciento en 0,010 M hasta el 20 por ciento en $3{,}6 \times 10^{-5}$ M. Para disoluciones de ácido acético más diluidas que $3{,}6 \times 10^{-5}$ M, el porcentaje de disociación se eleva bruscamente al aumentar la dilución. El pH del CH_3COOH $1{,}0 \times 10^{-7}$ M es aproximadamente 6,79, el mismo que para el HCl $1{,}0 \times 10^{-7}$ M.

EJEMPLO 16.8 Determinación del grado de disociación en función de la concentración de un ácido débil

¿Cuál es el grado de disociación del ácido acético en disolución, CH_3COOH, 1,0 M, 0,10 M y 0,010 M?

Planteamiento

El porcentaje de disociación se calcula dividiendo la cantidad de ácido disociado por la concentración de ácido original y multiplicando por 100.

Resolución

Se utiliza el formato ICE para describir la disolución de CH_3COOH 1,0 M.

	$CH_3COOH + H_2O$	$\rightleftharpoons$ H_3O^+	$+ CH_3COO^-$
conc. inicial:	1,0 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(1,0 - x)$ M	x M	x M

Necesitamos calcular $x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$. Para hacer esto, se hace la aproximación habitual: $1,0 - x \approx 1,0$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot x}{1,0 - x} = \frac{x^2}{1,0} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5}} = 4,2 \times 10^{-3}\,M$$

El porcentaje de disociación del CH_3COOH 1,0 M es

$$\%\text{de disociación} = \frac{[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \times 100\% = \frac{4,2 \times 10^{-3}\,M}{1,0\,M} \times 100\% = 0,42\%$$

El supuesto de que x es pequeño comparado con 1,0 es evidentemente válido: x es solo el 0,42 por ciento de 1,0 M. Los cálculos para el CH_3COOH 0,10 M y CH_3COOH 0,010 M son muy parecidos. En el CH_3COOH de 0,10 M, el 1,3% de las moléculas de ácido acético están disociadas, y en el CH_3COOH de 0,010 M, el 4,2% están disociadas.

Conclusión

El propósito de calcular el porcentaje de disociación para tres disoluciones de ácido acético ha sido confirmar la indicación muy importante realizada en el Apartado Grado de disociación: Para un ácido débil, el porcentaje de disociación aumenta con la dilución (Fig. 16.8).Para disoluciones muy diluidas, el cálculo del porcentaje de disociación es más complicado. (*Véase* 16.2 Está preguntándose...).

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el grado de disociación del ácido fluorhídrico en HF 0,20 M y en HF 0,020 M?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ácido láctico es un ácido carboxílico que se acumula en la sangre y los músculos durante la actividad física. Una disolución acuosa 0,0284 M de este ácido está disociada un 6,7 por ciento. Determine el valor de K_a para el ácido láctico.

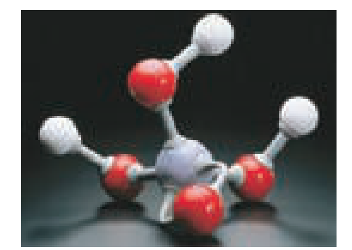
$$CH_3CH(OH)COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH(OH)COO^- \qquad K_a = ?$$

16.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se tienen dos botellas, cada una de las cuales contiene una disolución 0,1 M de un ácido no identificado. Una botella está etiquetada $K_a = 7,2 \times 10^{-4}$, y la otra está etiquetada $K_a = 1,9 \times 10^{-5}$. ¿Qué botella contiene la disolución más ácida? ¿Qué botella tiene el ácido con el mayor pK_a?

16.6 Ácidos polipróticos

Todos los ácidos que se muestran en la Tabla 16.3 son *ácidos monopróticos* débiles, lo que significa que sus moléculas solo tienen un átomo de H disociable, aunque tengan más de un átomo de H. Pero algunos ácidos tienen más de un átomo de H disociable por molécula. Estos son los **ácidos polipróticos.** En la Tabla 16.4 se muestran las constantes de disociación para algunos ácidos polipróticos. En el Apéndice D se encuentra una relación adicional de estos ácidos. Se va a utilizar el ácido fosfórico, H_3PO_4 como ejemplo.



▲ Ácido fosfórico, H_3PO_4.

◀ El ácido fosfórico, H_3PO_4, es el segundo ácido comercial más importante, después del ácido sulfúrico. Se utiliza en la fabricación de fertilizantes fosfatados. Además, en la industria de alimentación se utilizan diversos fosfatos de sodio, potasio y calcio.

TABLA 16.4 Constantes de disociación de algunos ácidos polipróticos

Ácido	Equilibrios de disociación	Constantes de disociación, *K*	p*K*
Sulfhídrico[a]	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_{a_1} = 1,0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 7,00$
	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$	$pK_{a_2} = 19,0$
Carbónico[b]	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_{a_1} = 4,4 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 6,36$
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 4,7 \times 10^{-11}$	$pK_{a_2} = 10,33$
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$K_{a_1} = 7,5 \times 10^{-4}$	$pK_{a_1} = 3,12$
	$H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$K_{a_2} = 1,7 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4,77$
	$HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$K_{a_3} = 4,0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_3} = 6,40$
Fosfórico	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a_1} = 7,1 \times 10^{-3}$	$pK_{a_1} = 2,15$
	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6,3 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7,20$
	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a_3} = 4,2 \times 10^{-13}$	$pK_{a_3} = 12,38$
Oxálico	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$K_{a_1} = 5,6 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1,25$
	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{a_2} = 5,4 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4,27$
Sulfuroso[c]	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$	$K_{a_1} = 1,3 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1,89$
	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 6,2 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7,21$
Sulfúrico[d]	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	K_{a_1} = muy grande	$pK_{a_1} < 0$
	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1,1 \times 10^{-2}$	$pK_{a_2} = 1,96$

Fuerza del ácido

[a]El valor de K_{a_2} del H_2S que se encuentra con más frecuencia en la bibliografía más antigua es alrededor de 1×10^{-14}, pero la evidencia actual indica que el valor debe ser considerablemente más pequeño.
[b]El H_2CO_3 no puede aislarse; está en equilibrio con H_2O y CO_2 disuelto. El valor de K_{a_1} que se da es en realidad para la reacción

$$CO_2(aq) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

Generalmente, las disoluciones acuosas de CO_2 se tratan *como* si el $CO_2(aq)$ primero se convirtiera en H_2CO_3, y después se produjera la disociación del H_2CO_3.
[c]El H_2SO_3 es una especie hipotética que no se puede aislar. El valor que se muestra para K_{a_1} es en realidad para la reacción

$$SO_2(aq) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

[d]El H_2SO_4 está completamente disociado en la primera etapa.

La molécula de H_3PO_4 tiene *tres* átomos de H disociables, es un ácido *triprótico*. Se disocia en tres etapas y podemos escribir una ecuación de disociación para cada etapa con una expresión para la constante de disociación K_a con su valor característico.

► Un error frecuente es suponer que $[H_3O^+]$ es la misma para las tres disociaciones. De hecho el pH está controlado únicamente por la primera disociación como puede verse aquí a partir de los diferentes valores de K_a. Por supuesto, esto solo es verdad para ácidos débiles. Los ejemplos incluidos aquí ilustran muy bien este aspecto.

(1) $$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,1 \times 10^{-3}$$

(2) $$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,3 \times 10^{-8}$$

(3) $$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2 \times 10^{-13}$$

Hay una explicación inmediata para la magnitud relativa de las constantes de disociación, es decir, el orden $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$. Cuando se produce la disociación en la etapa (1) se separa un protón (H^+) del ion $H_2PO_4^-$ con carga 1–. En la etapa (2), el protón se separa del ion (HPO_4^{2-}) con carga 2–, una separación más difícil. Como consecuencia, la constante de disociación de la segunda etapa es menor que la de la primera. En la etapa (3) la disociación es todavía más difícil.

Se pueden señalar tres ideas clave sobre la disociación del ácido fosfórico, como se ilustra en el Ejemplo 16.9.

Ácido fosfórico

1. K_{a_1} es mucho mayor que K_{a_2} y K_{a_3} lo que implica que prácticamente todos los iones H_3O^+ proceden de la primera disociación.
2. El ion $H_2PO_4^-$ formado en la primera disociación se disocia tan poco que puede suponerse que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$ en la disolución.
3. $[HPO_4^{2-}] \approx K_{a_2}$, independientemente de la molaridad del ácido*.

Aunque el apartado (1) parece esencial si los apartados (2) y (3) son válidos, no es fundamental como pudiera parecer en un principio. Incluso para ácidos polipróticos cuyos valores de K_a no difieren mucho en las sucesivas disociaciones, $[H_3O^+]$ con frecuencia se determina casi exclusivamente a partir de la expresión de K_{a_1} y los apartados (2) y (3) siguen siendo válidos. Si el ácido poliprótico es débil en su primera disociación, la concentración del anión producido en esta etapa será mucho menor que la molaridad del ácido y la concentración de $[H_3O^+]$ adicional producida en la segunda disociación sigue siendo despreciable.

EJEMPLO 16.9 Cálculo de las concentraciones de los iones de un ácido poliprótico en disolución

Para una disolución de H_3PO_4 3,0 M, calcule: **(a)** $[H_3O^+]$; **(b)** $[H_2PO_4^-]$; **(c)** $[H^2PO_4^{2-}]$; y **(d)** $[PO_4^{3-}]$.

Planteamiento

Para una disolución de un ácido poliprótico *débil*, la primera disociación produce prácticamente todos los H_3O^+ en la disolución, de modo que empezamos como si fuera una disolución de un ácido monoprótico débil. Las concentraciones de las otras especies se obtienen utilizando las expresiones para K_{a_2} y K_{a_3}.

Resolución

(a) Como K_{a_1} es mucho mayor que K_{a_2}, se supone que todo el H_3O^+ se forma en la *primera* disociación. Esto equivale a pensar en el H_3PO_4 como si fuera un ácido monoprótico, tener en cuenta solo la primera disociación.

	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+\ H_2PO_4^-$
conc. inicial:	3,0 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
después de la primera disociación:	$(3,0 - x)$ M	x M	x M

Siguiendo el supuesto habitual de que x es mucho más pequeño que 3,0 y que $3,0 - x = 3,0$, se obtiene

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{x \cdot x}{(3,0 - x)} = \frac{x^2}{3,0} = 7,1 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = 0,021 \qquad x = [H_3O^+] = 0,14\ M$$

En el supuesto de que $3,0 - x \approx 3,0$, $x = 0,14$, que es el 4,7 por ciento de 3,0. Este es casi el error máximo que puede tolerarse para un supuesto aceptable.

(b) Del apartado (a), $x = [H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,14$ M.

(c) Para calcular $[H_3O^+]$ y $[H_2PO_4^-]$, se supuso que la segunda disociación es despreciable. Pero aquí debe considerarse la segunda disociación, aunque sea muy débil; de lo contrario no se tiene fuente alguna de iones HPO_4^{2-}. Puede representarse la segunda disociación, como se indica en la siguiente tabla. *Observe fundamentalmente cómo influyen los resultados de la primera disociación.* Empezamos con una disolución en la que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,14$ M.

	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+\ HPO_4^{2-}$
a partir de la primera ionización:	0,14 M	0,14 M	—
cambios:	$-y$ M	$+y$ M	$+y$ M
después de la segunda ionización:	$(0,14 - y)$ M	$(0,14 + y)$ M	y M

Si suponemos que y es mucho más pequeño que 0,14, entonces $(0,14 + y) \approx (0,14 - y) \approx 0,14$ M.

(continúa)

*Si suponemos que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$, la expresión de la segunda disociación se simplifica a

$$\frac{\cancel{[H_3O^+]}[HPO_4^{2-}]}{\cancel{[H_2PO_4^-]}} = K_{a_2}$$

Esto conduce a

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0{,}14 + y)(y)}{(0{,}14 - y)} = \frac{\cancel{(0{,}14)}(y)}{\cancel{(0{,}14)}} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$y = [HPO_4^{2-}] = 6{,}3 \times 10^{-8}\,M$$

Observe que la aproximación es válida.

(d) El ion PO_4^{3-} se forma solamente en la tercera disociación. Cuando escribimos la expresión de la constante de disociación de este ácido vemos que ya hemos calculado las concentraciones de todos los iones excepto la de $[PO_4^{3-}]$. Sencillamente podemos obtener $[PO_4^{3-}]$ a partir de la expresión de K_{a_3}.

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{0{,}14 \times [PO_4^{3-}]}{6{,}3 \times 10^{-8}} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{4{,}2 \times 10^{-13} \times 6{,}3 \times 10^{-8}}{0{,}14} = 1{,}9 \times 10^{-19}\,M$$

Conclusión

En este ejemplo la fuente principal de iones hidronio procede de la primera disociación. En la segunda disociación la cantidad de iones hidronio es aproximadamente 10^{-8} M, que es despreciable comparada con 0,14 M.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ácido malónico, $HOOCCH_2COOH$, es un ácido diprótico utilizado en la fabricación de barbitúricos.

$$HOOCCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HOOCCH_2COO^- \qquad K_{a_1} = 1{,}4 \times 10^{-3}$$

$$HOOCCH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OOCCH_2COO^- \qquad K_{a_2} = 2{,}0 \times 10^{-6}$$

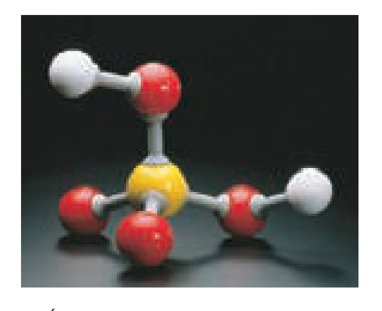
Calcule $[H_3O^+]$, $[HOOCCH_2COO^-]$, y $[^-OOCCH_2COO^-]$ en una disolución 1,00 M de ácido malónico.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ácido oxálico es un ácido diprótico que se encuentra en las hojas del ruibarbo y en otras plantas.

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a_1} = ?$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = ?$$

Una disolución acuosa de $H_2C_2O_4$ 1,05 M tiene un pH = 0,67. La concentración de ion oxalato libre en esta disolución es $[C_2O_4^{2-}] = 5{,}3 \times 10^{-5}$ M. Calcule los valores de K_{a_1} y K_{a_2} para el ácido oxálico.



▲ Ácido sulfúrico, H_2SO_4.

Un caso algo diferente: el H_2SO_4

El ácido sulfúrico se diferencia de la mayor parte de los ácidos polipróticos en un aspecto importante: es un ácido *fuerte* en su primera disociación y un ácido *débil* en la segunda. La primera disociación es completa lo que significa que en la mayor parte de las disoluciones de $H_2SO_4(aq)$, $[H_2SO_4] \approx 0$ M. Así, si una disolución de H_2SO_4 es 0,50 M, se puede tratar inicialmente como si fuera 0,50 M de H_3O^+ y 0,50 M de HSO_4^-. Después se puede calcular la concentración de H_3O^+ y SO_4^{2-} que se produce a partir de la disociación de HSO_4^-.

EJEMPLO 16.10 Cálculo de las concentraciones de los iones en disoluciones de ácido sulfúrico: una disociación de ácido fuerte seguida de otra disociación de ácido débil

Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ y $[SO_4^{2-}]$ en H_2SO_4 0,50 M.

Planteamiento

Se modifica la aproximación utilizada en el Ejemplo 16.9 incorporando que el H_2SO_4 tiene una primera disociación completa.

Resolución

	$H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow$	H_3O^+	HSO_4^-
conc. inicial:	0,50 M	—	—
cambios:	−0,50 M	+0,50 M	+0,50 M
después de la primera disociación:	≈ 0	0,50 M	0,50 M

	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	SO_4^{2-}
después de la primera disociación:	0,50 M	0,50 M	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
después de la segunda disociación:	$(0,50 - x)$ M	$(0,50 + x)$ M	x M

Necesitamos considerar únicamente la expresión de la constante de disociación de K_{a_2}. Si suponemos que x es mucho más pequeño que 0,50, entonces $(0,50 + x) \approx (0,50 - x) \approx 0,50$, y

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0,50 + x) \cdot x}{(0,50 - x)} = \frac{\cancel{0,50} \cdot x}{\cancel{0,50}} = 1,1 \times 10^{-2}$$

Los resultados, entonces, son

$$[H_3O^+] = 0,50 + x = 0,51\text{ M}; \qquad [HSO_4^-] = 0,50 - x = 0,49\text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = x = K_{a_2} = 0,011\text{ M}$$

Conclusión

Para obtener estos resultados, se ha supuesto que x es mucho menor que 0,50. Este supuesto es adecuado ya que $x = 0,011$ es solo el 2,2 por ciento de 0,50. Si x hubiera sido mayor del 5 por ciento de 0,50, entonces el supuesto no habría sido adecuado. Esta situación surge cuando se trata con disoluciones de H_2SO_4 más diluidas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en el H_2SO_4 0,20 M.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en el H_2SO_4 0,020 M.

(*Sugerencia*: ¿es válido suponer que $[HSO_4^-] = [H_3O^+]$?)

Un método general para los cálculos de equilibrios en disolución

Suponga que se quiere determinar la molaridad estequiométrica del H_2SO_4(aq) necesario para obtener una disolución con pH = 2,15. Podríamos empezar calculando la concentración del ion hidronio en la disolución: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,15} = 7,1 \times 10^{-3}$M. ¿Qué debería hacerse después? No puede seguirse un método semejante al del Ejemplo 16.6 porque el H_2SO_4 *no es* un ácido monoprótico. En su lugar, tendría que utilizarse un método como los indicados en los apartados anteriores 16.1 y 16.2 de ¿Está preguntándose...? Hay una alternativa que merece la pena considerar, muy adecuada para todo tipo de cálculos de equilibrios en disolución. El método tiene la siguiente estructura.

1. Identifique las especies presentes que se encuentren en cualquier cantidad que sea significativa en disolución, excluyendo las moléculas de H_2O. Considere las concentraciones de estas especies como incógnitas.
2. Escriba las ecuaciones en las que estas especies participan. El número de ecuaciones que implican estas especies debe coincidir con el número de incógnitas. Las ecuaciones son de tres tipos.
   (a) expresiones de constantes de equilibrio
   (b) ecuaciones de balances de materia
   (c) condición de electroneutralidad
3. Resuelva el sistema de ecuaciones para obtener las incógnitas.

Vamos a aplicar este método a la disolución mencionada de H_2SO_4(aq) en la primera frase de esta sección.

Especies posibles:

$$\cancel{H_2SO_4}, H_3O^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}, \cancel{OH^-}$$

Puede eliminarse el H_2SO_4 porque su primera disociación es completa. También puede eliminarse el OH^- porque $[OH^-]$ es muy pequeña en una disolución *ácida* que tiene un pH = 2,15.

Incógnitas:

$$\cancel{[H_3O^+]}, [HSO_4^-], [SO_4^{2-}] \text{ y M [la molaridad del } H_2SO_4(aq)]$$

Puede eliminarse $[H_3O^+]$ porque se conoce prácticamente su valor a partir desde el principio. Un pH de 2,15 corresponde a $[H_3O^+] = 0,0071$ M. Así, quedan tres incógnitas y se necesitan tres ecuaciones.

▶ Cálculos como este no son tan complicados cuando se realizan para otros ácidos polipróticos (ácido fosfórico, ácido carbónico, etc.) debido a que prácticamente todos los iones hidronio se producen en la primera disociación.

Ecuaciones:

(a) La expresión de K_a para la disociación $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$ es:

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,1 \times 10^{-2}$$

(b) El siguiente balance de materia justifica que la suma de las concentraciones de las especies que contienen azufre debe ser igual a la molaridad estequiométrica del $H_2SO_4(aq)$.

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = M$$

(c) La condición de electroneutralidad simplemente verifica que la disolución no tiene carga neta. La suma de las cargas positivas debe ser igual a la suma de las cargas negativas. Pueden sumarse estas cargas en unidades mol/litro. Por ejemplo, como hay una carga positiva por cada ion H_3O^+, el número de moles por litro de carga positiva es el mismo que el número de moles por litro de H_3O^+: 0,0071 M. Se multiplica $[SO_4^{2-}]$ por *dos* porque cada ion SO_4^{2-} lleva dos unidades de carga negativa.

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + (2 \times [SO_4^{2-}]) = 0,0071$$

Resolución de las ecuaciones:

Resuelva la ecuación (c) para $[HSO_4^-]$: $[HSO_4^-] = 0,0071 - 2[SO_4^{2-}]$. Sustituya este resultado, junto con $[H_3O^+] = 0,0071$, en la ecuación (a) y obtenga la expresión

$$\frac{0,0071 \times [SO_4^{2-}]}{0,0071 - 2[SO_4^{2-}]} = 1,1 \times 10^{-2}$$

Resuelva esta ecuación para obtener que $[SO_4^{2-}] = 0,0027$ M. Después sustituya este resultado en la ecuación (c) para obtener $[HSO_4^-] = 0,0017$ M. Finalmente, de acuerdo con la ecuación (b), $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = 0,0044$ M. La molaridad requerida del H_2SO_4 es 0,0044 M.

RECUERDE

que aunque este método proporciona un camino rápido para obtener una solución en un cálculo de equilibrio, se puede necesitar más información para llegar a una respuesta sin un esfuerzo excesivo. Por ejemplo, las respuestas a las cuestiones generales propuestas en la Sección 16.5, Ejemplos representativos, pueden señalar el camino para simplificar la solución algebraica.

Compruebe:

Normalmente hay formas de comprobar si una respuesta obtenida por este método es razonable. En este caso, podemos determinar fácilmente el intervalo de pH posible para el H_2SO_4 0,0044 M. Si el ácido se disocia solo en la primera etapa, $[H_3O^+] = 0,0044$ M (pH = 2,36); si la segunda etapa de disociación también es completa, $[H_3O^+] = 0,0088$ M (pH = 2,06). El pH observado, 2,15, se encuentra claramente en este intervalo.

El método alternativo señalado aquí es ideal para el cálculo computerizado. Además, como las manipulaciones adicionales necesarias para convertir las concentraciones estequiométricas en actividades pueden incorporarse en los cálculos, las soluciones obtenidas son generalmente más exactas y se obtienen más rápidamente que las que proceden de métodos tradicionales.

16.7 Los iones como ácidos y como bases

Hasta este momento, se ha señalado el comportamiento de las moléculas neutras como ácidos (por ejemplo, HCl, CH_3COOH, H_3PO_4) o como bases (por ejemplo, NH_3, CH_3NH_2). Sin embargo, se ha visto que los iones también pueden actuar como ácidos o como bases. Por ejemplo, en la segunda disociación del H_3PO_4 (parte c del Ejemplo 16.9), el ion $H_2PO_4^-$ actúa como un ácido.

Ahora vamos a ver cómo se puede describir cada una de las siguientes reacciones como una reacción ácido-base.

$$\underset{\text{Ácido}(1)}{NH_4^+} + \underset{\text{Base}(2)}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Base}(1)}{NH_3} + \underset{\text{Ácido}(2)}{H_3O^+} \qquad \textbf{(16.15)}$$

$$\underset{\text{Base}(1)}{CH_3COO^-} + \underset{\text{Ácido}(2)}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Ácido}(1)}{CH_3COOH} + \underset{\text{Base}(2)}{OH^-} \qquad \textbf{(16.16)}$$

En la reacción (16.15), el NH_4^+ es un *ácido*, al ceder un protón al agua, una *base*. En esta reacción se describe el equilibrio mediante la *constante de disociación ácida* del ion amonio, NH_4^+.

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = ? \qquad \textbf{(16.17)}$$

En la expresión (16.17), dos de los términos de concentración, $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$, son los mismos que en la expresión de K_b para el NH_3, la base conjugada de NH_4^+. Parece que la K_a para el NH_4^+ y el K_b para el NH_3 deberían tener alguna relación entre sí, y así es. La forma más fácil de ver esto es multiplicar el numerador y el denominador de (16.17) por $[OH^-]$. El producto $[H_3O^+] \times [OH^-]$ es el producto iónico del agua, K_w, que se muestra en rojo. Las otras concentraciones, mostradas en azul, representan la *inversa* de K_b para el NH_3. El valor obtenido, $5{,}6 \times 10^{-10}$, es el valor de K_a que faltaba en la expresión (16.17).

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Este resultado es una consecuencia importante de la teoría de Brønsted-Lowry.
El producto de las constantes de disociación de un ácido y su base conjugada es igual al producto iónico del agua.

$$K_a\,(\text{ácido}) \times K_b\,(\text{su base conjugada}) = K_w$$
$$K_b\,(\text{base}) \times K_a\,(\text{su ácido conjugado}) = K_w \qquad \textbf{(16.18)}$$

◀ En muchas tablas de constantes de disociación, solo se incluyen valores de K_a, tanto para moléculas neutras como para iones. Los valores de sus conjugados se pueden obtener con la Ecuación (16.18).

En la reacción (16.16) el CH_3COO^- actúa como *base* aceptando un protón del agua, un *ácido*. Aquí, el equilibrio se describe mediante la *constante de disociación básica* del ion acetato, CH_3COO^-. Con la expresión (16.18), se puede evaluar K_b.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

A partir de la ecuación (16.18), se deduce que: (1) cuanto más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada; y (2) cuanto más débil es el ácido, más fuerte es su base conjugada. Esto *no* significa que la base conjugada de un ácido débil sea una base fuerte. Cuando se comparan los valores de las constantes de disociación para CH_3COOH y CH_3COO^-, es evidente que *la base conjugada de un ácido débil es una base débil*. También es cierto que el ácido conjugado de una base débil es un ácido débil. El siguiente enunciado resume estas relaciones.

El conjugado del *débil* es *débil*.

16.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un manual de datos que tiene solo valores de pK_a para electrolitos débiles contiene la siguientes entradas para la 1,2-etanodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$: pK_1 = 6,85(+2); pK_2 = 9,92(+1), y para el ácido 2-aminopropanoico, $NH_2CH(CH_3)COOH$: pK_1 = 2,34(+1); pK_2 = 9,87(0). Interprete esas entradas del manual de datos escribiendo las ecuaciones para las reacciones de disociación para las que se aplican esos valores de p*K*. ¿Cuáles son los valores correspondientes de esas constantes de disociación básicas K_{b_1} y K_{b_2}?

Hidrólisis

Hemos visto que en agua pura a 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M y el pH = 7,00. *El agua pura tiene pH neutro.* Cuando se disuelve NaCl en agua a 25 °C, se produce la disociación completa en sus iones Na^+ y Cl^- y el pH de la disolución permanece a 7,00. Se puede representar este hecho con la ecuación

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

Cuando se añade NH_4Cl al agua el pH disminuye por debajo de 7, como se muestra en la Figura 16.9. Esto significa que $[H_3O^+] > [OH^-]$ en la disolución. Debe tener lugar una reacción que produzca H_3O^+.

$$Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

RECUERDE
que para muchos estudiantes los problemas de hidrólisis son un reto. Los cálculos de equilibrio son realmente bastante directos. El aspecto de reto de estos problemas aparece *cuando* una reacción de hidrólisis es la única en la que se basan los cálculos.

La reacción entre NH_4^+ y H_2O no es sustancialmente diferente de otras reacciones ácido-base. Sin embargo, una reacción entre un ion y el agua, con frecuencia se denomina reacción de **hidrólisis.** Se dice que el ion amonio se *hidroliza,* (y el ion cloruro no).

Cuando el acetato de sodio se disuelve en agua, el pH aumenta por encima de 7 (*véase* la Figura 16.9). Esto significa que en la disolución $[OH^-] > [H_3O^+]$. Aquí, el ion acetato se hidroliza.

$$Na^+ + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

▲ FIGURA 16.9
Los iones como ácidos y bases.
Cada una de estas disoluciones 1 M contiene el indicador azul de bromotimol, que tiene los siguientes colores:

pH < 7	pH = 7	pH > 7
Amarillo	Verde	Azul

A la izquierda, el NH_4Cl(aq) es ácido. En el centro, el NaCl(aq) es neutro. A la derecha, el $NaCH_3COO$(aq) es básico.

El pH de disoluciones salinas

Estamos ahora en disposición de hacer predicciones cualitativas y cálculos cuantitativos en relación a los valores de pH de las disoluciones acuosas de las sales. Para cualquiera de estos objetivos, observe que la hidrólisis tiene lugar solamente si hay una reacción química que produce un ácido débil o una base débil. Son útiles las siguientes generalizaciones.

- Las sales de bases fuertes y ácidos fuertes (por ejemplo, NaCl), *no se hidrolizan*: la disolución tiene $pH = 7$.
- Las sales de bases fuertes y ácidos *débiles* (por ejemplo, $NaC_2H_3O_2$), *se hidrolizan*: $pH > 7$. (El *anión* actúa como una *base*).
- Las sales de bases *débiles* y ácidos fuertes (por ejemplo, NH_4Cl), *se hidrolizan*: $pH < 7$. (El *catión* actúa como un *ácido*).
- La sales de bases *débiles* y ácidos *débiles* (por ejemplo, NH_4CH_3COO), *se hidrolizan*. (Los cationes son ácidos y los aniones son bases. Sin embargo, que la disolución sea ácida o básica, depende de los valores relativos de K_a y K_b de los iones.)

EJEMPLO 16.11 Predicciones cualitativas sobre las reacciones de hidrólisis

Indique si las siguientes disoluciones son ácidas, básicas o si tienen pH neutro: **(a)** NaOCl(aq); **(b)** KCl(aq); **(c)** NH_4NO_3(aq).

Planteamiento

Es preciso darse cuenta de que las tres sales son electrolitos fuertes y totalmente disociados en agua. Después, los iones se pueden considerar separadamente y preguntar cuál reaccionará con el agua, como ácido o como base. Recuerde que los aniones de ácidos fuertes (p. ej., el Cl^-) y los cationes de las bases fuertes (p. ej., el Na^+) no participan en la hidrólisis.

Resolución

(a) Los iones presentes son Na^+, que no se hidrolizan, y OCl^- que sí lo hacen. El ion OCl^- es la base conjugada del HOCl y forma una disolución básica.

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

(b) Los iones K^+ y Cl^- no se hidrolizan. El KCl (aq) es neutro, es decir, $pH = 7$.

(c) El ion NH_4^+ se hidroliza pero el NO_3^- no lo hace (el HNO_3 es un ácido fuerte).

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

En este caso, $[H_3O^+] > [OH^-]$, y la disolución es ácida.

Conclusión

En el siguiente capítulo, reconocer que ciertos iones en disolución pueden experimentar hidrólisis en el agua será un concepto importante. Es también importante aprender a conocer aquí como funciona este concepto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique si cada una de las siguientes disoluciones 1,0 M tiene pH ácido, básico o neutro: **(a)** $CH_3NH_3^+NO_3^-$(aq); **(b)** NaI(aq); **(c)** $NaNO_2$(aq).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una disolución acuosa que contiene iones $H_2PO_4^-$ tiene un pH aproximado de 4,7. Escriba las ecuaciones para *dos* reacciones del $H_2PO_4^-$ con agua y justifique la reacción que se produce en mayor extensión.

16.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Escriba una ecuación química que muestre como un ion HPO_4^{2-} actúa como un ácido y como una base en disolución acuosa. Sin hacer ningún cálculo de pH, determine si el Na_2HPO_4 0,10 M tiene pH ácido, básico o neutro. ¿Qué ocurre con el NaH_2PO_4 0,10 M?

EJEMPLO 16.12 Cálculo de las constantes de disociación para las reacciones de hidrólisis

El nitrito de sodio, $NaNO_2$, y el benzoato de sodio, NaC_6H_5COO, se utilizan como conservantes alimentarios. Si se comparan disoluciones de estas dos sales con la misma molaridad, ¿cuál tendrá el pH *más alto*?

Planteamiento

Cada una de estas sustancias es la sal de una base fuerte (NaOH) y de un *ácido débil*. Los aniones deben actuar como *bases*, haciendo sus disoluciones algo básicas. La hidrólisis conducirá a unas especies de ácido débil, para las que conocemos el valor de K_a; sin embargo, la expresión que escribiremos será la de K_b.

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- \qquad K_b(NO_2^-) = ?$$
$$C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + OH^- \qquad K_b(C_6H_5COO^-) = ?$$

Por tanto, necesitamos recordar la relación entre K_a y K_b.

Resolución

Nuestro objetivo es determinar los valores de K_b, ninguno de los cuales está incluido en las tablas de este capítulo. En la Tabla 16.3 se incluyen los valores de K_a para los ácidos conjugados. Puede utilizarse la Ecuación (16.18) para escribir

$$K_b \text{ de } NO_2^- = \frac{K_w}{K_a(HNO_2)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{7{,}2 \times 10^{-4}} = 1{,}4 \times 10^{-11}$$
$$K_b \text{ de } C_6H_5COO^- = \frac{K_w}{K_a(C_6H_5COOH)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}3 \times 10^{-5}} = 1{,}6 \times 10^{-10}$$

Puesto que el valor de K_b del $C_6H_5COO^-$ es aproximadamente diez veces mayor que el valor de K_b del NO_2^-, el ion benzoato se hidrolizará en mayor grado que el ion nitrito dando una disolución con $[OH^-]$ mayor. Una disolución de benzoato de sodio es más básica y tiene un pH mayor que una disolución de nitrito de sodio de la misma concentración.

Conclusión

Se puede razonar la respuesta sin realizar ningún cálculo poniendo la atención en los ácidos conjugados. Puesto que el HNO_2 es un ácido más fuerte que el C_6H_5COOH, el ion NO_2^- debe ser una base más débil que el ion $C_6H_5COO^-$. Esta es toda la información que se necesita para decidir cuál de las dos disoluciones es más básica.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Las bases orgánicas cocaína ($pK_b = 8{,}41$) y codeína ($pK_b = 7{,}95$) reaccionan con ácido clorhídrico para formar sales (de manera semejante a la formación de NH_4Cl por la reacción de NH_3 y HCl). Si se comparan disoluciones de las siguientes sales, con la misma molaridad, ¿qué disolución tendría el pH más alto: clorhidrato de cocaína, $C_{17}H_{21}O_4NH^+Cl^-$, o clorhidrato de codeína, $C_{18}H_{21}ClO_3NH^+Cl^-$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Indique si la disolución de $NH_4Cl(aq)$ es ácida, básica o neutra y explique el fundamento de su predicción.

EJEMPLO 16.13 Cálculo del pH de una disolución en la que se produce hidrólisis

El cianuro de sodio es una sustancia extremadamente venenosa pero tiene aplicaciones muy útiles en la metalurgia del oro y la plata y en el depósito de metales por electrólisis. Las disoluciones acuosas de los cianuros son especialmente peligrosas si se acidifican debido al desprendimiento del gas tóxico cianuro de hidrógeno, HCN(g). Las disoluciones de NaCN(aq), ¿tienen normalmente pH ácido, básico o neutro? ¿Cuál es el pH de una disolución de NaCN(aq) 0,50 M? Observe que las disoluciones que contienen ion cianuro deben manipularse extremando las precauciones. Deben ser manipuladas únicamente en una campana de humos por un operador con prendas protectoras.

Planteamiento

El ion Na^+ no se hidroliza pero el ion CN^- da lugar a una disolución básica, como se verá a continuación. La pregunta se convierte así en un problema de equilibrio de hidrólisis.

Resolución

Hacemos $[OH^-] = x$ en la tabla de las concentraciones de las especies presentes en la reacción de hidrólisis.

	CN^-	$+ H_2O \rightleftharpoons$	HCN	$+ OH^-$
conc. inicial:	0,50 M		—	—
cambios:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0{,}50 - x)$ M		x M	x M

Se utiliza la ecuación (16.18) para obtener el valor de K_b.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}2 \times 10^{-10}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

Ahora podemos volver a los datos tabulados.

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot x}{0{,}50 - x} = \frac{x^2}{0{,}50 - x} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

Se supone: $x \ll 0{,}50$ y $0{,}50 - x \approx 0{,}50$

$$x^2 = 0{,}50 \times 1{,}6 \times 10^{-5} = 0{,}80 \times 10^{-5} = 8{,}0 \times 10^{-6}$$

$$x = [\text{OH}^-] = (8{,}0 \times 10^{-6})^{1/2} = 2{,}8 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2{,}8 \times 10^{-3}) = 2{,}55$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 2{,}55 = 11{,}45$$

Conclusión

Se observa que en este ejemplo es válido el supuesto simplificador. También se observa que la disolución es francamente básica para una disolución relativamente diluida de una sal de ácido débil y una base fuerte.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El fluoruro de sodio, NaF, se encuentra en la composición de algunas pastas de dientes como agente anticaries. ¿Cuál es el pH del NaF(aq) 0,10 M?

EJEMPLO PRÁCTICO B: El pH de una disolución acuosa de NaCN es 10,38. ¿Cuál es el valor de $[CN^-]$ en esta disolución?

16.8 Estructura molecular y carácter ácido-base

Hasta ahora hemos tratado una serie de aspectos de la química ácido-base tanto cualitativa como cuantitativamente. Todavía no se han contestado algunas cuestiones fundamentales tales como: ¿por qué el HCl es un ácido fuerte mientras que el HF es un ácido débil? ¿por qué el ácido acético (CH_3COOH) es un ácido más fuerte que el etanol(CH_3CH_2OH) pero más débil que el ácido cloroacético ($ClCH_2COOH$)?

Estas cuestiones implican la fuerza relativa de los ácidos. En esta sección se examinará la relación entre la fuerza de los ácidos y las bases, y la estructura molecular.

Fuerza de los ácidos binarios

Como el comportamiento ácido requiere la pérdida de un protón por ruptura de enlace, es de esperar que la fuerza de los ácidos esté relacionada con la energía del enlace. En general, cuanto más fuerte es el enlace H—X, más débil es el ácido. Los enlaces fuertes se caracterizan por longitudes de enlace cortas y energías de disociación de enlace altas. La energía de disociación de enlace adecuada para ser utilizada es la disociación del enlace H—X en fase gas de la ecuación (16.19):

$$\text{HX(g)} \longrightarrow \text{H}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) \qquad \textbf{(16.19)}$$

La energía de disociación de enlace para la reacción de disociación en fase gas (ecuación 16.19) puede obtenerse utilizando el ciclo termodinámico siguiente:

$$\begin{array}{ccccc} \text{HX(g)} & \xrightarrow{D(\text{H—X})} & \text{H(g)} & + & \text{X(g)} \\ & \searrow^{D(\text{H}^+\text{X}^-)} & \downarrow EI(\text{H})\; -e^- & & \downarrow \Delta H_{ae}\; +e^- \\ & & \text{H}^+(\text{g}) & + & \text{X}^-(\text{g}) \end{array}$$

Puede escribirse $D(\text{H}^+\text{X}^-) = D(\text{H—X}) + EI(\text{H}) + \Delta H_{ae}$, donde D(H—X) es la energía de disociación del enlace para HX(g) → H(g) + X(g), EI(H) es la energía de disociación del átomo de hidrógeno, y ΔH_{ae} es la afinidad electrónica de X, definida en la Sección 9.5. $D(\text{H}^+\text{X}^-)$ se denomina la *energía de disociación de enlace heterolítica*.

► La disociación de una molécula en fase gas , AB, en A^+ y B^- se denomina *hetorolisis* y el cambio de energía para este proceso se denomina *energía de disociación heterolítica de enlace*. La disociación de una molécula en fase gas, AB, en A y B se denomina *homolisis*. Así, la energía de disociación de enlace (*D*), introducida en el Capítulo 10, se denomina con más precisión como *energía de disociación homolítica de enlace*.

La Figura 16.10 muestra valores de $D(H^+X^-)$ de ácidos binarios formados por diversos elementos. Para los ácidos binarios, la fuerza ácida aumenta con la disminución de la energía de disociación heterolítica de enlace. Intuitivamente, esto tiene mucho sentido. Cuanto menor es la necesidad de energía para convertir una molécula H—X en los iones H^+ y X^-, mayor es la fuerza del ácido. ¿Puede explicarse la tendencia en la fuerza ácida en términos de la energía de disociación (homolítica) de enlace, *D*(H—X)? Realmente no. Por ejemplo, los valores de *D*(H—X) tienden a aumentar de izquierda a derecha en la Figura 16.10, lo que sugiere que la fuerza ácida debe disminuir a lo largo de la fila. Pero no lo hace. Las necesidades de energía para convertir una molécula H—X en átomos H y X no es adecuada para predecir tendencias en las fuerzas ácidas.

Las tendencias en las fuerzas de los ácidos binarios se explican frecuentemente considerando las variaciones de la longitud de enlace y de la polaridad de enlace. Tales racionalizaciones son posibles pero son un poco engañosas. Intuitivamente, se espera que la fuerza ácida del H—X aumente al aumentar la longitud y la polaridad del enlace. Los enlaces más largos son más débiles y más fáciles de romper. Los enlaces H—X polares producen más fácilmente iones H^+ y X^- debido a que dichos enlaces tienen ya cargas iónicas parciales sobre los átomos de H y X. Al desplazarnos de izquierda a derecha a lo largo de una fila en la Figura 16.10, la longitud del enlace H—X disminuye, mientras que la polaridad del enlace aumenta. Puesto que la fuerza ácida (valor de K_a) aumenta a lo largo de la fila, llegamos a la siguiente conclusión.

RECUERDE

que la electronegatividad aumenta al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de un período y disminuye desde arriba hacia abajo en un grupo. Así, la polaridad del enlace H—X aumenta desde la izquierda a la derecha a lo largo de una fila en la Figura 16.10 y disminuye desde arriba hacia abajo al descender en una columna. Los radios atómicos muestran la tendencia opuesta, disminuyen de izquierda a derecha y aumentan desde arriba hacia abajo, y así las longitudes de enlace H—X disminuyen desde la izquierda a la derecha y aumentan desde arriba hacia abajo en la Figura 16.10.

Cuando se comparan los ácidos binarios de los elementos *de la misma fila* de la tabla periódica, la fuerza ácida aumenta con el aumento de la polaridad del enlace.

Se llega a una conclusión diferente si se comparan los ácidos binarios de la misma columna en la Figura 16.10. Al desplazarnos desde arriba hacia abajo en una columna, la longitud del enlace y la fuerza ácida del H—X aumentan mientras que la polaridad del enlace H—X disminuye. El enunciado siguiente resume la situación:

Cuando se comparan los ácidos binarios de los elementos *del mismo grupo* de la tabla periódica, la fuerza ácida aumenta al aumentar la longitud del enlace.

Es de esperar que el HF sea un ácido más débil que el resto de los haluros de hidrógeno, pero el que sea mucho más débil siempre se ha considerado una anomalía. Las justi-

aumento de la fuerza ácida →

	H—CH_3	**H—NH_2**	**H—OH**	**H—F**
K_a	1×10^{-60}	1×10^{-34}	$1{,}8 \times 10^{-16}$	$6{,}6 \times 10^{-4}$
D(H—X)	414	389	464	565
$D(H^+X^-)$	**1717**	**1630**	**1598**	**1549**
			H—SH	**H—Cl**
K_a			$1{,}0 \times 10^{-7}$	1×10^{6}
D(H—X)			368	431
$D(H^+X^-)$			**1458**	**1394**
			H—SeH	**H—Br**
K_a			$1{,}3 \times 10^{-4}$	1×10^{8}
D(H—X)			335	364
$D(H^+X^-)$			**1434**	**1351**
			H—TeH	**H—I**
K_a			$2{,}3 \times 10^{-3}$	1×10^{9}
D(H—X)			277	297
$D(H^+X^-)$			**1386**	**1314**

► FIGURA 16.10
Energías de disociación (kJ mol^{-1}) y valores de Ka para algunos ácidos binarios
Las energías de disociación homolítica de enlace, *D*(H—X), tienden a aumentar de izquierda a derecha y a disminuir de arriba hacia abajo en esta tabla. Las energías de disociación heterolítica de enlace, $D(X^+H^-)$, disminuyen de izquierda a derecha y desde arriba hacia abajo en esta tabla. Las flechas indican que las fuerzas ácidas (valores de K_a) aumentan de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Los valores de K_a para NH_3 y CH_4 son muy pequeños. Estas moléculas no se comportan como ácidos en agua.

ficaciones de este comportamiento se centran en la tendencia del HF a formar enlaces de hidrógeno (*recuerde* la Figura 12.6). Por ejemplo, en el HF(aq) los pares de iones se mantienen juntos mediante fuertes enlaces de hidrógeno, haciendo que la concentración de H_3O^+ libre no sea tan grande como cabría esperar.

$$HF + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Par de iones}}{(^-F \cdots H_3O^+)} \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

El CH_4 y el NH_3 no tienen propiedades ácidas en agua, pero el HF es un ácido de fuerza moderada ($K_a = 6{,}6 \times 10^{-4}$).

Fuerza de los oxoácidos

Para describir la fuerza relativa de los oxoácidos necesitamos centrarnos en la atracción de los electrones del enlace O—H hacia el átomo central. La atracción por los electrones del enlace O—H está favorecida por los siguientes factores: (1) una electronegatividad (EN) alta del átomo central, y (2) un número elevado de átomos de O terminales en la molécula del ácido.

◀ El término *oxoácido* se definió en el Capítulo 3.

Ni la molécula de HOCl ni la de HOBr tienen ningún átomo de O terminal. La mayor diferencia entre los dos ácidos es la electronegatividad, el Cl es ligeramente más electronegativo que el Br. Como era de esperar, el HOCl es más ácido que el HOBr.

H—Ö—C̈l: ($EN_{Cl} = 3{,}0$, $K_a = 2{,}9 \times 10^{-8}$)   H—Ö—B̈r: ($EN_{Br} = 2{,}8$, $K_a = 2{,}1 \times 10^{-9}$)

Para comparar la fuerza de los ácidos H_2SO_4 y H_2SO_3, hay que considerar algo más que el átomo central que es el S en los dos ácidos.

H_2SO_4: H—O—S^{2+}—O—H con dos $:O:^-$ unidos al S; $K_{a_1} \approx 10^3$

H_2SO_3: H—O—S^{+}—O—H con un $:O:^-$ unido al S; $K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$

Un átomo de O terminal muy electronegativo tiende a atraer electrones de los enlaces O—H, debilitando los enlaces y aumentando la acidez de la molécula. Como el H_2SO_4 tiene *dos* átomos de O terminales y el H_2SO_3 solo tiene uno, es de esperar que el efecto de atracción de los electrones sea mayor en el H_2SO_4. Como resultado, el H_2SO_4 debe ser un ácido más fuerte que el H_2SO_3.

Fuerza de los ácidos orgánicos

Terminaremos esta discusión sobre la relación entre la estructura molecular y la fuerza de un ácido con una breve consideración sobre los ácidos orgánicos. Primero considere el caso del etanol y el ácido acético. Ambos tienen un grupo O—H unido a un átomo de carbono pero el ácido acético es un ácido mucho más fuerte que el etanol.

◀ Revise el concepto de resonancia. Los compuestos o iones con más estructuras resonantes son más estables.

Ácido acético: CH_3—C(=O)—Ö—H
$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

Etanol: CH_3—CH_2—Ö—H
$K_a = 1{,}3 \times 10^{-16}$

Para explicar la gran diferencia en la acidez de estos dos compuestos, puede decirse que la elevada electronegatividad del átomo de O terminal en el ácido acético atrae a los electrones del enlace O—H. El enlace se debilita y cede un protón (H^+) más fácilmente desde la molécula del ácido a la base. Hay otra explicación más satisfactoria que se centra en los aniones que se forman en la disociación.

Ion acetato

Ion etóxido

Hay dos estructuras aceptables para el ion acetato. Estas estructuras indican que cada enlace carbono-oxígeno es un enlace de orden «$\frac{3}{2}$» y cada átomo de O lleva «$\frac{1}{2}$» de la unidad de carga negativa. Brevemente, la unidad de carga negativa de exceso en el CH_3COO^- se dispersa. Esta ordenación reduce la capacidad de los dos átomos de O de unirse a un protón y hace que el ion acetato sea solo una base débil de Brønsted-Lowry. Por el contrario, en el ion etóxido, la unidad de carga negativa se localiza en un único átomo de O. El ion etóxido es una base mucho más fuerte que el ion acetato. Cuanto más fuerte sea la base conjugada, más débil es el ácido correspondiente.

La longitud de la cadena de carbono en un ácido carboxílico tiene poco efecto sobre la fuerza del ácido, como se puede ver comparando el ácido acético y el octanoico.

CH_3COOH
Ácido acético
$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

$CH_3(CH_2)_6COOH$
Ácido octanoico
$K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$

Sin embargo, la fuerza del ácido puede estar muy afectada por otros átomos o grupos de átomos sustituidos en la cadena de carbono. Si en el ácido acético se sustituye uno de los átomos de H unidos al carbono por un átomo de Cl, el resultado es el ácido cloroacético.

Ácido cloroacético
$K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$

El átomo de Cl, muy electronegativo, ayuda a atraer hacia fuera los electrones del enlace O—H. Este enlace se debilita, el protón se pierde con más facilidad y este ácido es más fuerte que el ácido acético. Este efecto disminuye rápidamente cuando aumenta la distancia entre el átomo o grupo atómico sustituido y el enlace O—H en un ácido orgánico.

El Ejemplo 16.14 ilustra algunos de los factores que afectan a la fuerza de los ácidos, discutidos en esta sección.

EJEMPLO 16.14 Identificación de los factores que afectan a la fuerza de los ácidos

Explique cuál es el ácido más fuerte de cada una de las siguientes parejas.

(a) (I) H—O—P(=O)(—O—H)—O—H o (II) O—Cl(—O)—O—H

(b) (I) Cl—CH₂—CH₂—C(=O)—O—H o (II) H—CH₂—CHCl—C(=O)—O—H

Planteamiento

En este tipo de cuestiones primero identifique el protón o protones ácidos, y después busque los átomos o grupos atómicos electronegativos que arrastran la densidad electrónica fuera del protón o protones ácidos. Cuanta más densidad electrónica es arrastrada fuera del protón, más ácido es.

Resolución

(a) El ácido fosfórico, H_3PO_4, tiene cuatro átomos de O y el ácido $HClO_3$, tiene tres, pero lo que debemos considerar es el número de átomos de O *terminales*, no el número total de átomos de O de la molécula. El $HClO_3$ tiene *dos* átomos de O terminales y el H_3PO_4 tiene *uno*. Además, el átomo de Cl (EN = 3,0) es considerablemente más electronegativo que el átomo de P (EN = 2,1). Estos hechos apuntan a que el ácido clórico (II) es el más fuerte de los dos ácidos. ($K_a \approx 5 \times 10^2$ para el $HClO_3$ y $K_{a_1} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ para el H_3PO_4.)

(b) El átomo de Cl atrae a los electrones más fuertemente cuando está unido directamente al grupo carboxílico. El compuesto (II) (ácido 2-cloropropanoico, $K_a = 1{,}4 \times 10^{-3}$) es un ácido más fuerte que el compuesto (I) (ácido 3-cloropropanoico, $K_a = 1{,}0 \times 10^{-4}$).

Conclusión

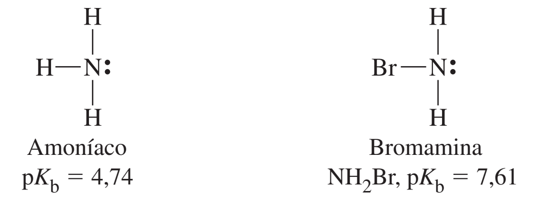
Este tipo de análisis es importante en química orgánica. Para resolver con éxito este tipo de problemas, debe saber dibujar las estructuras de Lewis y debe entender el concepto de electronegatividad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Explique cuál es el ácido más fuerte, HNO_3 o $HClO_4$; CH_2FCOOH o $CH_2BrCOOH$. (*Sugerencia*: dibuje las estructuras de Lewis aceptables.)

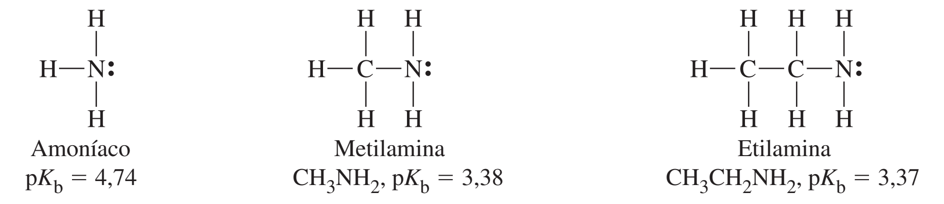
EJEMPLO PRÁCTICO B: Explique cuál es el ácido más fuerte, H_3PO_4 o H_2SO_3; CCl_3CH_2COOH o CCl_2FCH_2COOH. (*Sugerencia*: dibuje las estructuras de Lewis aceptables.)

Fuerza de las aminas como bases

El factor fundamental que afecta a la fuerza de una amina como base está relacionado con la capacidad del par solitario de electrones del átomo de N para formar enlace con un protón tomado de un ácido. Cuando un átomo o grupo de átomos más electronegativo que el H sustituye a uno de los átomos de H del NH_3, el grupo negativo retira densidad electrónica del átomo de N. Los electrones del par solitario no pueden formar enlace con un protón tan fuertemente y la base es más débil. Así, la bromamina, en la que el átomo de bromo electronegativo está unido al grupo amino (NH_2), es una base *más débil* que el amoníaco.



Las cadenas de hidrocarburos tienen poca capacidad de retirar electrones. Cuando se unen al grupo amino, los valores de pK_b son comparables a los del amoníaco debido a la capacidad para donar electrones del CH_3 y del CH_2CH_3.



Un efecto adicional de retirada de electrones se observa en las aminas derivadas del anillo de benceno o estructuras relacionadas. Tales aminas se denominan aminas *aromáticas*. La anilina, $C_6H_5NH_2$, procede del benceno, C_6H_6, que es una molécula estudiada en la Sección 11.7 y representada de varias formas diferentes en las Figuras 11.28, 11.29 y 11.30, es una molécula en forma de anillo de seis carbonos con insaturación en los enlaces carbono-carbono. Los electrones asociados con esta insaturación se dice que están *deslocalizados*. Las siguientes estructuras indican que, en alguna medida, incluso los electrones de los pares solitarios del grupo NH_2 participan en la «dispersión» de los electrones deslocalizados. Las flechas curvas indican el movimiento progresivo de electrones alrededor del anillo.

◀ Observe que estas son realmente las estructuras de resonancia de Lewis

La retirada de densidad de carga electrónica del grupo NH_2 hace que la anilina sea una base mucho más débil que la ciclohexilamina. Los átomos de H enlazados a los átomos de carbono del anillo no se muestran en las siguientes estructuras.

Ciclohexilamina, $pK_b = 3,36$ Anilina, $pK_b = 9,13$

► El pK_b para la *meta*-cloroanilina es 10,66.

La sustitución en la anilina de un átomo de H enlazado al anillo, por un átomo o grupo muy electronegativo, hace que se retire mayor densidad electrónica del grupo NH_2 reduciendo aún más la fuerza de la base. Además, cuanto más próximo esté el sustituyente del anillo del grupo NH_2, mayor es el efecto.

para-Cloroanilina, $pK_b = 10,01$ *orto*-Cloroanilina, $pK_b = 11,36$

16.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Debe esperarse que el pK_a del *orto*-clorofenol sea mayor que, menor que, o casi igual que el del fenol? Explíquelo.

Fenol, $pK_a = 10,00$ *orto*-Clorofenol, $pK_a = ?$

16.9 Ácidos y bases de Lewis

En la sección anterior se presentaron las ideas sobre las estructuras moleculares de ácidos y bases. G. N. Lewis propuso en 1923 una teoría ácido-base estrechamente relacionada con el enlace y la estructura. La teoría ácido-base de Lewis no está limitada a reacciones que impliquen H^+ y OH^-, sino que extiende los conceptos ácido-base a las reacciones en gases y sólidos. Es especialmente importante para describir algunas reacciones entre moléculas orgánicas.

Un **ácido de Lewis** es una especie (un átomo, ion o molécula) que es un *aceptor de pares de electrones*, y una **base de Lewis** es una especie que es un *dador de pares de electrones*. Una reacción entre un ácido de Lewis (A) y una base de Lewis (B:) conduce a la formación de un enlace covalente entre ellos. El producto de una reacción ácido-base de Lewis se denomina **aducto** (o *compuesto de adición*). La reacción puede representarse como

$$B: + A \longrightarrow B - A$$

donde B:A es el aducto. La formación de un enlace químico covalente mediante una especie dadora de un par de electrones a otra se denomina *coordinación*, y el enlace por unión del ácido y la base de Lewis se denomina *enlace covalente coordinado* (*véase* la Sección 10.2). Los *ácidos de Lewis* son especies con orbitales vacíos que pueden acomodar pares de electrones; las *bases de Lewis* son especies que tienen pares de electrones solitarios disponibles para compartir.

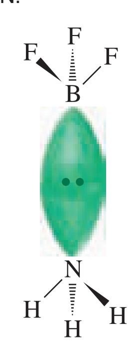
Según estas definiciones, el ion OH^-, una base de Brønsted-Lowry, también es una base de Lewis debido a la presencia de electrones de pares solitarios sobre el átomo de O.

Así también el NH_3 es una base de Lewis. Por otro lado, el HCl, no es un ácido de Lewis: no es un aceptor de pares de electrones. Sin embargo, podemos considerar que el HCl produce H^+ y el ion H^+ sí es un ácido de Lewis ya que forma un enlace covalente coordinado con un par de electrones disponible.

Las especies con una capa de valencia incompleta son ácidos de Lewis. Cuando el ácido de Lewis forma un enlace covalente coordinado con una base de Lewis, se completa el octeto. Un buen ejemplo del octeto es la reacción entre el BF_3 y el NH_3.

$$H_3N\!: + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$$

◀ El enlace en el aducto H_3N—BF_3 puede describirse por el solapamiento de orbitales sp^3 de los átomos de N y B mediante los dos electrones cedidos por el átomo de N.



La reacción de la cal (CaO) con dióxido de azufre es una reacción importante para la reducción de las emisiones de SO_2 de las plantas de energía por combustión de carbón. Esta reacción entre un sólido y un gas pone de manifiesto que las reacciones ácido-base de Lewis pueden ocurrir en todos los estados de la materia. La flecha roja curva pequeña en la Reacción (16.20) sugiere que se reordena un par de electrones en la estructura de Lewis.

$$Ca^{2+}\,O^{2-} + SO_2 \longrightarrow Ca^{2+}\,[O{-}SO_2]^{2-} \qquad \textbf{(16.20)}$$

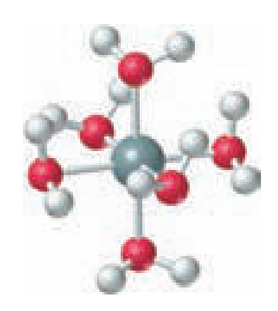
Una aplicación importante de la teoría ácido-base de Lewis implica la formación de *iones complejos.* Los iones complejos son iones poliatómicos que contienen un ion metálico central al que se unen otros iones o moléculas pequeñas. En disolución acuosa se forman los *iones metálicos hidratados* porque el agua actúa como una base de Lewis y el ion metálico como un ácido de Lewis. Las moléculas de agua se unen al ion metálico por medio de enlaces covalentes coordinados. Así, por ejemplo, cuando se añade $AlCl_3$ anhidro al agua, la disolución resultante se calienta debido al calor desprendido en la formación del ion metálico hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$ (*véase* la Figura 16.11).

La interacción entre el ion metálico y las moléculas de agua es tan fuerte que cuando la sal cristaliza en la disolución, las moléculas de agua cristalizan junto con el ion metálico formando la sal metálica hidratada $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$. En disolución acuosa, los iones metálicos hidratados pueden actuar como ácidos de Brønsted. Por ejemplo, la hidrólisis del Al^{3+} hidratado viene dada por

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

El enlace OH en una molécula de agua en el ion metálico hidratado se debilita. La razón es que al formarse el enlace covalente coordinado con el átomo de O del agua, el ion metálico atrae la densidad electrónica hacia él y hace que disminuya la densidad electrónica del enlace OH. Como consecuencia, la molécula de H_2O coordinada, puede ceder un H^+ a una molécula H_2O del disolvente (*véase* la Figura 16.12). La molécula de H_2O que se ha disociado se convierte en OH^-, que permanece unido al Al^{3+}. La carga del ion complejo se reduce de 3+ a 2+. La disociación del $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, medida por el valor de su K_a y se describe en la Figura 16.13, es fundamentalmente la misma que la del ácido acético ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$). Otros muchos iones metálicos se hidrolizan, especialmente los iones metálicos de transición. En los próximos capítulos se discutirán estos y otros iones metálicos hidratados que actúan como ácidos.

$$[Al(H_2O)_6]^{3+}$$



▲ FIGURA 16.11
La estructura de Lewis de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ y una representación en un modelo de bolas y barras

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

◀ FIGURA 16.12
Hidrólisis de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ obteniéndose H_3O^+
Una molécula de agua no coordinada elimina un protón de una molécula de agua coordinada.

▲ FIGURA 16.13
Propiedades ácidas de los iones metálicos hidratados
El color amarillo del indicador azul de bromotimol en una disolución de $Al_2(SO_4)_3$(aq) indica que la disolución es ácida. El pH-metro da una medida más precisa del pH.

También se pueden formar iones complejos entre iones metálicos de transición y otras bases de Lewis, como el NH_3. Por ejemplo, el ion Zn^{2+} se combina con NH_3 para formar el ion complejo $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. El ion central Zn^{2+} acepta los electrones de la base de Lewis NH_3, para formar enlaces covalentes coordinados, luego es un ácido de Lewis. En el Capítulo 24 se discutirá la aplicación de la teoría ácido-base de Lewis a los iones complejos.

16.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué los iones Na^+(aq) no actúan como ácidos en disolución acuosa?

Si una disolución acuosa de un ion metálico es ácida depende principalmente de dos factores. El primero es la carga del catión; el segundo es el tamaño del ion. Cuanto mayor es la carga del catión, mayor es la capacidad del ion metálico para atraer la densidad electrónica desde el enlace O—H en una molécula de H_2O en su esfera de hidratación, favoreciendo la eliminación de un ion H^+. Cuanto más pequeño es el catión, más concentrada estará la carga positiva. Por tanto, para una carga positiva dada, cuanto más pequeño es el catión, más ácida es la disolución.

La razón de la carga y el volumen del catión se denomina *densidad de carga*.

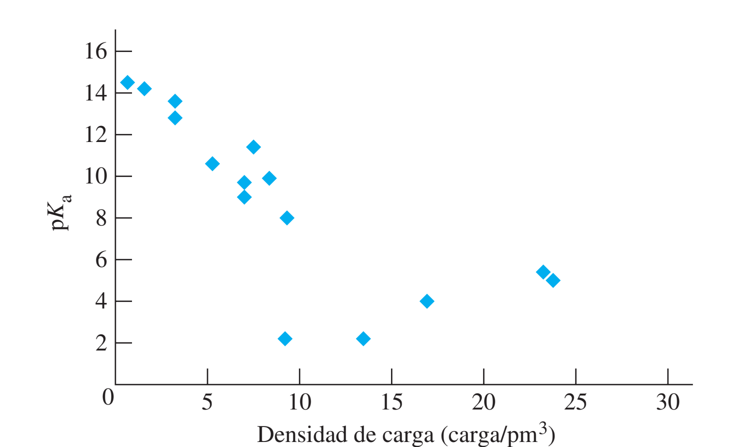
$$\rho = \text{densidad de carga} = \frac{\text{carga iónica}}{\text{volumen iónico}}$$

Cuanto mayor es la densidad de carga, más efectivo es el ion metálico atrayendo la densidad electrónica desde el enlace O—H y más ácido es el catión hidratado (*véase* la tabla y la representación más abajo). Un catión pequeño con una carga positiva muy concentrada es más capaz de arrastrar la densidad electrónica desde el enlace O—H que un catión mayor con una carga positiva menos concentrada.

Así, el ion Al^{3+}, pequeño y muy cargado, produce disoluciones ácidas, pero el catión Na^+ que es mayor, con una carga exactamente de 1+, no aumenta la concentración de H_3O^+. De hecho, ninguno de los cationes del grupo 1 produce disoluciones de acidez apreciable y sólamente el Be^{2+} de los elementos del grupo 2 es suficientemente pequeño para que sus disoluciones sean ácidas ($pK_a = 5{,}4$).

Catión metálico	Radio iónico, pm	$\rho \times 10^7$, Carga pm^{-3}	pK_a
Li^+	76	3,27	13,6
Na^+	102	1,53	14,2
K^+	138	0,680	14,5
Be^{2+}	45	23,2	5,4
Cu^{2+}	66	9,33	8,0
Ni^{2+}	69	8,35	9,9
Mg^{2+}	72	7,51	11,4
Zn^{2+}	74	7,00	9,0
Co^{2+}	74	7,00	9,7
Mn^{2+}	83	5,23	10,6
Ca^{2+}	100	3,22	12,8
Al^{3+}	53	23,8	5,0
Cr^{3+}	61	17,0	4,0
Ti^{3+}	67	13,5	2,2
Fe^{3+}	78	9,19	2,2

El pK_a del H_3O^+ es −1,7 y el pK_a del agua es 15,7.



EJEMPLO 16.15 Identificación de los ácidos y bases de Lewis

De acuerdo con la teoría de Lewis, las dos reacciones siguientes son reacciones ácido-base. ¿Qué especie es el ácido y cuál la base?

(a) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$

(b) $OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq)$

Planteamiento

Recuerde que en la teoría de Lewis una reacción ácido-base implica el movimiento de electrones. El ácido de Lewis acepta electrones y la base de Lewis cede electrones. En este ejemplo, es necesario identificar la especie que está aceptando los electrones y la que está cediendo los electrones.

Resolución

(a) En el BF_3, el átomo de B tiene un orbital vacío y un octeto incompleto. El ion fluoruro tiene un octeto de electrones en la capa externa, por tanto el BF_3 es el ácido, el aceptor de pares de electrones. El ion F^- es la base, el dador de pares de electrones.

(b) Ya hemos identificado el ion OH^- como una base de Lewis, de forma que podemos suponer que es la base y que el CO_2(aq) es el ácido de Lewis. Podemos comprobar que esto es así mediante las siguientes estructuras de Lewis. Como en la reacción (16.20), se necesita una redistribución de un par de electrones de uno de los dobles enlaces, como indica la flecha roja.

$$H{-}\ddot{O}{:}^- + O{=}C{=}O \longrightarrow \left[H{-}O{-}C(O)(O)\right]^-$$

Conclusión

Típicamente, aquellas especies que tienen los orbitales llenos son bases de Lewis, y aquellas con orbitales vacíos son ácidos de Lewis. La transferencia de densidad electrónica desde una base de Lewis hasta un orbital vacío en un ácido de Lewis es un concepto recurrente en química. Se utilizará este concepto en los últimos capítulos, así como en química orgánica. Para describir la reacción en (b) de esta forma, es necesario considerar la estructura electrónica del CO_2 en términos de teoría de orbitales moleculares. Alguno de los orbitales 2*p* de los átomos de carbono y oxígeno del CO_2 se combinan para dar orbitales moleculares de tipo π enlazante y antienlazante. Una situación similar se describe en el Capítulo 11 (*véase* la Figura 11.33). El orbital vacío del CO_2 que acepta el par solitario del OH^- es un orbital de tipo π antienlazante.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Identifique los ácidos y las bases de Lewis en estas reacciones.

(a) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3BNH_3$
(b) $Cr^{3+} + 6\,H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Identifique los ácidos y bases de Lewis en las reacciones.

(a) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$
(b) $SnCl_4 + 2\,Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$

16.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El bromo líquido en presencia de tribromuro de hierro(III) forma un aducto de bromonio:tribromuro de hierro(III). Proponga un mecanismo verosímil para la formación del aducto e identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis. (*Sugerencia:* ¿Cuál es la configuración electrónica del hierro(III)?)

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

El agua pura tiene pH = 7 pero no el agua de lluvia. ¿Cuál es la causa por la que el agua de lluvia es ácida? El agua de lluvia es ácida, en parte, debido a que el dióxido de carbono de la atmósfera reacciona con el agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3, un ácido diprótico. Para un tratamiento de las fuentes naturales de la acidez en el agua de lluvia, y como la actividad humana contribuye también, ir a «Atención a …» del Capítulo 16, Lluvia Ácida, en la página web del «Mastering Chemistry».

Resumen

16.1 Breve revisión de la teoría de Arrhenius El concepto central en la teoría de Arrhenius describe una reacción de neutralización como la combinación de iones hidrógeno e iones hidróxido para formar agua (expresión 16.1). El fallo más importante de esta teoría es que no tiene en cuenta el papel clave del disolvente en la disociación de un soluto.

16.2 Teoría de ácidos y bases de Brønsted-Lowry La teoría de Brønsted-Lowry describe un ácido como **dador de protones** y una base como un **aceptor de protones**. En una reacción ácido-base, una base toma un protón (H^+) de un ácido. En general, las reacciones ácido-base son reversibles, pero el equilibrio se desplaza en el sentido desde los ácidos y bases *más fuertes* hacia sus conjugados *más débiles*. La **base conjugada** (A^-) procede del ácido HA, mientras que el **ácido conjugado** (HB^+) procede de la base (B). Las combinaciones de HA/A^- y B/HB^+ se conocen como pares ácido-base conjugados. El ácido conjugado de la base H_2O es el **ion hidronio**, H_3O^+. Las constantes de equilibrio que representan la disociación de un ácido o de una base en agua se describen corrientemente como **constante de disociación del ácido** y **constante de disociación de la base**, respectivamente. Algunas sustancias, por ejemplo el agua, se dice que son **anfipróticas**. Pueden actuar como un ácido o como una base.

16.3 La autodisociación del agua y la escala de pH En agua pura y en disoluciones acuosas, la **autodisociación** del agua tiene lugar en una extensión muy pequeña, produciendo H_3O^+ y OH^-, en la forma descrita por la constante de equilibrio K_w, conocida como el **producto iónico del agua** (expresión 16.7). Las denominaciones **pH** (expresión 16.8) y **pOH** (expresión 16.9) se utilizan frecuentemente para describir las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en las disoluciones acuosas.

16.4 Ácidos fuertes y bases fuertes En las disoluciones acuosas, los ácidos fuertes se ionizan totalmente para producir H_3O^+ y las bases fuertes se disocian totalmente para producir OH^-. Los ácidos y bases fuertes comunes se incluyen en la Tabla 16.2 y pueden memorizarse fácilmente.

16.5 Ácidos débiles y bases débiles Las disociaciones de ácidos débiles y bases débiles son reacciones reversibles, y la extensión de su disociación puede relacionarse con las constantes K_a y K_b o sus equivalentes logaritmos, $pK_a = -\log K_a$ y $pK_b = -\log K_b$ (Tabla 16.3). Otro método utilizado para indicar el grado de disociación es el **porcentaje de disociación** (expresión 16.14) La acidez de muchos ácidos débiles está asociada con el grupo ácido carboxílico, —COOH. Las bases débiles contienen típicamente uno o más átomos de nitrógeno. Los cálculos necesarios para los equilibrios de disociación son en muchos sentidos semejantes a los introducidos en el Capítulo 15, si bien son necesarias algunas consideraciones más para los ácidos polipróticos.

16.6 Ácidos polipróticos Los **ácidos polipróticos** son ácidos con más de un átomo de H disociable que se someten a una disociación por etapas cada una de las cuales tiene una constante de disociación diferente, K_{a_1}, K_{a_2}, ….

16.7 Los iones como ácidos y como bases En las reacciones entre iones y agua, reacciones de **hidrólisis**, los iones reaccionan como ácidos débiles o bases débiles. El pH de las disoluciones de sales dependen de los aniones y/o cationes presentes. Los aniones que proceden de ácidos débiles proporcionan disoluciones con $pH > 7$, mientras que los cationes que proceden de bases débiles proporcionan disoluciones con $pH < 7$.

16.8 Estructura molecular y carácter ácido-base La composición molecular y la estructura son las claves para determinar si una sustancia es ácida, básica o anfiprótica. Además, la estructura molecular determina si un ácido o una base son fuertes o débiles. Para valorar la fuerza del ácido, por ejemplo, deben tomarse en consideración los factores que afectan la fuerza del enlace que se rompe para liberar H^+. Para valorar la fuerza de la base, el tema principal son los factores que afectan la capacidad de los pares de electrones solitarios para unirse a un protón.

16.9 Ácidos y bases de Lewis La teoría ácido-base de Lewis contempla un aceptor de pares de electrones como un **ácido de Lewis** y un dador de pares de electrones como una **base de Lewis**. El compuesto de adición de una reacción ácido-base de Lewis es designado como un **aducto**. La teoría es más útil en situaciones que no pueden describirse mediante transferencia de protones, por ejemplo, en reacciones que implican gases y sólidos y en reacciones entre compuestos orgánicos (tratados en el Capítulo 26).

Ejemplo de recapitulación

El ácido bromoacético, $BrCH_2COOH$, tiene $pK_a = 2{,}902$. Calcule los valores esperados de **(a)** el punto de congelación de $BrCH_2COOH(aq)$ 0,0500 M y **(b)** la presión osmótica a 25 °C de $BrCH_2COOH(aq)$ 0,00500 M.

Planteamiento

El punto de congelación y la presión osmótica son propiedades coligativas. Como se vio en el Capítulo 13, los valores de estas propiedades dependen de las concentraciones totales de partículas (moléculas o iones) en una disolución, pero no de la naturaleza de estas partículas. Puede utilizarse el método ICE para los cálculos de equilibrios (Capítulo 15) para determinar las concentraciones totales de partículas (moléculas o iones) en una disolución de electrolito débil, como se aprendió a hacer en ese capítulo. Una vez obtenidos estos resultados puede volverse a las ecuaciones (13.5) y (13.4) para realizar los cáculos necesarios de las partes (a) y (b).

Resolución

Un buen lugar para comenzar es convertir el pK_a para el ácido bromoacético a K_a.

$$pK_a = 2{,}902 = -\log K_a$$

$$K_a = 10^{-2{,}902} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

A continuación, se escribe la ecuación para la reacción de disociación reversible y la expresión de la constante de equilibrio.

$$BrCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + BrCH_2COO^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

(a) Se introducen los datos pertinentes en el formato ICE correspondientes a la ecuación para la reacción de disociación.

	$BrCH_2COOH$ + H_2O ⇌	H_3O^+ +	$BrCH_2COO^-$
conc. inicial:	0,0500 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0{,}0500 - x)$ M	x M	x M

La expresión de la constante de equilibrio basada en estos datos es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0{,}0500 - x} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

Se obtiene x.

$$x^2 + 1{,}25 \times 10^{-3}x - 6{,}25 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1{,}25 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 6{,}25 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm 1{,}59 \times 10^{-2}}{2} = 7{,}3 \times 10^{-3}\,\mathrm{M}$$

La concentración total de moléculas e iones en el equilibrio es

$$(0{,}0500 - x)\,\mathrm{M} + x\,\mathrm{M} + x\,\mathrm{M} = (0{,}0500 + x)\,\mathrm{M} = 0{,}0573\,\mathrm{M}$$

Suponiendo que 0,0573 M = 0,0573 m, el descenso del punto de congelación del agua producido por la concentración de partículas 0,0573 mol/L es

$$\Delta T_f = -K_f \times m = -1{,}86\,°\mathrm{C}\,m^{-1} \times 0{,}0573\,m = -0{,}107\,°\mathrm{C}$$

El punto de congelación del $BrCH_2COOH(aq)$ 0,00500 M es 0,107 °C por debajo del punto de congelación del agua (0,000 °C), esto es, –0,107 °C.

(b) Se introducen los datos pertinentes en el formato ICE correspondientes a la ecuación para la reacción de disociación.

	$BrCH_2COOH$ + H_2O ⇌	H_3O^+ +	$BrCH_2COO^-$
conc. inicial:	0,00500 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. en equil:	$(0{,}00500 - x)$ M	x M	x M

La expresión de la constante de equilibrio basada en estos datos es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][BrCH_2COO^-]}{[BrCH_2COOH]} = \frac{x \cdot x}{0{,}00500 - x} = 1{,}25 \times 10^{-3}$$

Se despeja x.

$$x^2 + 1{,}25 \times 10^{-3}x - 6{,}25 \times 10^{-6} = 0$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm \sqrt{(1{,}25 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 6{,}25 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$x = \frac{-1{,}25 \times 10^{-3} \pm 5{,}15 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}95 \times 10^{-3}\,\mathrm{M}$$

La concentración total de moléculas e iones en el equilibrio es

$$(0{,}00500 - x)\,\mathrm{M} + x\,\mathrm{M} + x\,\mathrm{M} = (0{,}00500 + x)\,\mathrm{M} = 0{,}00695\,\mathrm{M}$$

A 25,00 °C, la presión osmótica de una disolución acuosa con una concentración de partículas (moléculas e iones) de 0,00695 mol/L es

$$\pi = \mathrm{M} \times RT = 0{,}00695\,\mathrm{mol\,L^{-1}} \times 0{,}08206\,\mathrm{L\,atm\,mol^{-1}\,K^{-1}} \times 298{,}15\,\mathrm{K} = 0{,}170\,\mathrm{atm}$$

Conclusión

El pK_a se ha determinado con más precisión que en la mayoría de los cálculos de equilibrios previos, y esto ha permitido obtener tres cifras significativas en lugar de dos como es normal en la mayoría de los cálculos. El supuesto en el apartado (a) de que 0,0573 M = 0,0573 *m* es razonable para una disolución acuosa diluida con una densidad de prácticamente 1,00 g/mL. La masa del disolvente (agua) en un litro de disolución es alrededor de 1 kilogramo, de modo que la molaridad (mol de soluto/L de disolución) y la molalidad (mol de soluto/kg de disolvente) son prácticamente iguales. El cálculo en el apartado (b) podría haberse realizado más fácilmente suponiendo que la concentración de partículas de soluto fuera exactamente el 10 por ciento del apartado (a), esto es, 0,00573 M comparado con 0,0573 M. Sin embargo, esto habría sido un supuesto falso. Puesto que el porcentaje de disociación del ácido es función de su concentración, la concentración total de partículas en el apartado (b) era alrededor del 12 por ciento del encontrado en el apartado (a), no el 10 por ciento.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La solubilidad a 25 °C del $CO_2(g)$ en H_2O y bajo una presión de $CO_2(g)$ de 1 atm es 1,45 g CO_2/L. El aire contiene 0,037 por ciento de CO_2 en volumen. Utilice esta información, junto a los datos de la Tabla 16.4, para demostrar que el agua de lluvia saturada con CO_2 tiene un pH ≈ 5,6 (el pH normal para el agua de lluvia). [*Sugerencia:* Recuerde la ley de Henry. ¿Cuál es presión parcial del $CO_2(g)$ en aire?]

EJEMPLO PRÁCTICO B: Con frecuencia la generalización siguiente se aplica a los oxoácidos de fórmula $EO_m(OH)_n$ (donde E es el átomo central): si $m = 0$, $K_a \approx 10^{-7}$; si $m = 1$, $K_a \approx 10^{-2}$; si $m = 2$, K_a es grande; y si $m = 3$, K_a es muy grande.

(a) Demuestre que esta generalización funciona bien para los oxiácidos de cloro: HOCl, $pK_a = 7{,}52$; HOClO, $pK_a = 1{,}92$; $HOClO_2$, $pK_a = -3$; $HOClO_3$, $pK_a = -8$.

(b) Estime el valor de K_{a_1} para el H_3AsO_4.

(c) Escriba una estructura de Lewis para el ácido hipofosforoso, H_3PO_2, para el que $pK_a = 1{,}1$.

Ejercicios

Teoría de ácidos y bases de Brønsted-Lowry

1. De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, etiquete cada una de las siguientes especies como ácido o como base. **(a)** HNO_2; **(b)** OCl^-; **(c)** NH_2^-; **(d)** NH_4^+; **(e)** $CH_3NH_3^+$
2. Escriba la fórmula de la base conjugada en la reacción de cada ácido con el agua: **(a)** HIO_3; **(b)** C_6H_5COOH; **(c)** HPO_4^{2-}; **(d)** $C_2H_5NH_3^+$
3. Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y bases implicados en las reacciones directa e inversa.
   (a) $HOBr + H_2O \rightleftharpoons OBr^- + H_3O^+$
   (b) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$
   (c) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH-$
   (d) $C_6H_5NH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_2O$
4. ¿Cuáles de las siguientes especies son *anfipróticas* en disolución acuosa? Para cada especie anfiprótica, escriba dos ecuaciones representativas, una donde actúe como ácido y otra como base: OH^-, NH_4^+, H_2O, HS^-, NO_2^-, HCO_3^-, HBr.
5. ¿Con cuál de las siguientes bases se producirá la disociación completa (reacción hacia la derecha) del ácido acético, CH_3COOH: **(a)** H_2O; **(b)** NH_3; **(c)** Cl^-; **(d)** NO_3^-? Justifique su respuesta.
6. Represente la autodisociación de los siguientes disolventes líquidos, de forma semejante a la Ecuación (16.6): **(a)** NH_3; **(b)** HF; **(c)** CH_3OH; **(d)** CH_3COOH; **(e)** H_2SO_4.
7. Con ayuda de la Tabla 16.1, indique el sentido (directo o inverso) que esté favorecido en cada una de las siguientes reacciones ácido-base.
   (a) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + NH_3$
   (b) $HSO_4^- + NO_3^- \rightleftharpoons HNO_3 + SO_4^{2-}$
   (c) $CH_3OH + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3O^-$
8. Con ayuda de la Tabla 16.1 indique el sentido (directo o inverso) que esté favorecido en cada una de las siguientes reacciones ácido-base.
   (a) $CH_3COOH + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + CH_3COO^-$
   (b) $HNO_2 + ClO_4^- \rightleftharpoons HClO_4 + NO_2^-$
   (c) $H_2CO_3 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + HCO_3^-$

Ácidos fuertes, bases fuertes y pH

9. Calcule $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ para cada disolución: **(a)** HNO_3 0,00165 M; **(b)** KOH 0,0087 M; **(c)** $Sr(OH)_2$ 0,00213 M; **(d)** HI $5{,}8 \times 10^{-4}$ M.
10. ¿Cuál es el pH de cada una de las siguientes disoluciones? **(a)** HCl 0,0045 M; **(b)** HNO_3 $6{,}14 \times 10^{-4}$ M; **(c)** NaOH 0,00683 M; **(d)** $Ba(OH)_2$ $4{,}8 \times 10^{-3}$ M.

11. Calcule el valor de $[H_3O^+]$ y el pH de una disolución saturada de $Ba(OH)_2(aq)$ que contiene 3,9 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en 100 mL de disolución.
12. Una disolución acuosa saturada de $Ca(OH)_2$, tiene un pH de 12,35. ¿Cuál es la solubilidad del $Ca(OH)_2$, expresada en miligramos por 100 mL de disolución?
13. ¿Qué valor tiene $[H_3O^+]$ en una disolución que se obtiene al disolver 205 mL de HCl(g), medidos a 23 °C y 751 mm Hg, en 4,25 L de disolución acuosa?
14. ¿Cuál es el pH de una disolución que se obtiene al diluir 125 mL de NaOH 0,606 M con agua hasta 15,0 L?
15. ¿Cuántos mililitros de HCl(aq) concentrado del 36 por ciento, en masa ($d = 1,18$ g/mL), se necesitan para obtener 12,5 L de una disolución de pH = 2,10?
16. ¿Cuántos mililitros de una disolución de KOH(aq) del 15 por ciento en masa ($d = 1,14$ g/mL) se necesitan para obtener 25,0 L de una disolución de pH = 11,55.
17. ¿Qué volumen de HCl(aq) 6,15 M se necesita para neutralizar exactamente 1,25 L de $NH_3(aq)$ 0,265 M?

$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + H_2O$$

18. Se disuelve en agua un volumen de 28,2 L de HCl(g), medido a 742 mmHg y 25,0 °C. ¿Qué volumen de $NH_3(g)$, medido a 762 mmHg y 21,0 °C, debe ser absorbido por la disolución anterior para neutralizar el HCl?
19. Se mezclan 50,00 mL de HI(aq) 0,0155 M con 75,00 mL de KOH(aq) 0,0106 M. ¿Cuál es el pH de la disolución final?
20. Se mezclan 25,00 mL de una disolución de $HNO_3(aq)$ con un pH de 2,12 con 25,00 mL de una disolución de KOH(aq) con un pH de 12,65. ¿Cuál es el pH de la disolución final?

Ácidos débiles, bases débiles y pH

(Utilice los datos de la Tabla 16.3 si es necesario)

21. ¿Cuál es la $[H_3O^+]$ y el pH del HNO_2 0,143 M?
22. ¿Cuál es la $[H_3O^+]$ y el pH del $C_2H_5NH_2$ 0,085 M?
23. Para la disociación de ácido fenilacético,

$$C_6H_5CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5CH_2CO_2^- \quad K_a = 4,9 \times 10^{-5}$$

(a) ¿Cuál es la $[C_6H_5CH_2CO_2^-]$ en $C_6H_5CH_2CO_2H$ 0,186 M?
(b) ¿Cuál es el pH de $C_6H_5CH_2CO_2H$ 0,121 M?

24. Una muestra de 625 mL de una disolución acuosa que contiene 0,275 mol de ácido propiónico, $CH_3CH_2CO_2H$, tiene $[H_3O^+] = 0,00239$ M. ¿Cuál es el valor de K_a para el ácido propiónico?

$$CH_3CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2CO_2^- \quad K_a = ?$$

25. El ácido fluoroacético se encuentra en el «gifblaar», una de las plantas más venenosas conocidas. Una disolución 0,318 M de este ácido tiene un pH = 1,56. Calcule K_a para el ácido fluoroacético.

$$CH_2FCOOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_2FCOO^-(aq) \quad K_a = ?$$

26. El ácido caproico, $HC_6H_{11}O_2$, que se encuentra en pequeñas cantidades en los cocos y aceites de palma, se utiliza en la fabricación de sabores artificiales. Una disolución acuosa saturada de este ácido, contiene 11 g/L y tiene pH = 2,94. Calcule K_a para este ácido.

$$HC_6H_{11}O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_{11}O_2^- \quad K_a = ?$$

27. ¿Qué masa de ácido benzoico, C_6H_5COOH, se debe disolver en 350,0 mL de agua para obtener una disolución con un pH = 2,85?

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^- \quad K_a = 6,3 \times 10^{-5}$$

28. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución acuosa de trimetilamina, $(CH_3)_3N$ si su pH = 11,12?

$$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^- \quad K_b = 6,3 \times 10^{-5}$$

29. ¿Cuáles son $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para una disolución de $HClO_2$ 0,55 M?
30. ¿Cuáles son $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH para una disolución de CH_3NH_2 0,386 M?
31. En un manual de datos se encuentra que la solubilidad de la 1-naftilamina, $C_{10}H_7NH_2$, una sustancia utilizada en la fabricación de colorantes, es 1 g por 590 g de H_2O. ¿Cuál es el pH aproximado de una disolución acuosa saturada de 1-naftilamina?

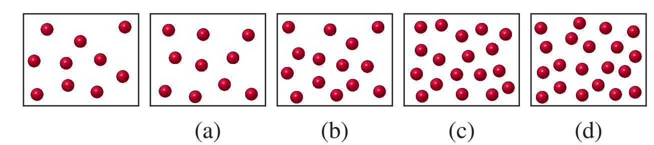
$$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_{10}H_7NH_3^+ + OH^- \quad pK_b = 3,92$$

32. Una disolución acuosa saturada de *o*-nitrofenol, $HOC_6H_4NO_2$ tiene un pH = 4,53. ¿Cuál es la solubilidad del *o*-nitrofenol en agua, expresada en gramos por litro?

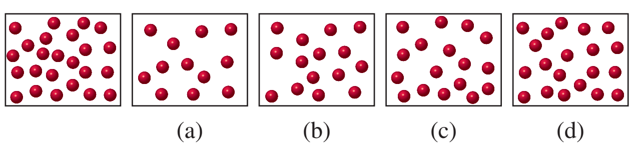
$$HOC_6H_4NO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OC_6H_4NO_2 \quad pK_a = 7,23$$

33. Un vinagre tiene el 5,7 por ciento, en masa, de ácido acético, $HC_2H_3O_2$. ¿Qué masa de este vinagre debe diluirse en agua para obtener 0,750 L de una disolución con pH = 4,52?
34. Una disolución de amoníaco de uso doméstico ($d = 0,97$ g/mL) tiene el 6,8 por ciento, en masa, de NH_3. ¿Cuántos mililitros de esta disolución deben diluirse con agua para obtener 625 mL de una disolución con pH = 11,55?
35. Una muestra de 275 mL de vapor en equilibrio con 1-propilamina a 25,0 °C se extrae y se disuelve en 0,500 L de H_2O. Para la 1-propilamina, $pK_b = 3,43$ y la p.v. = 316 Torr.
(a) ¿Cuál es el pH de la disolución acuosa?
(b) ¿Cuántos mg de NaOH disuelto en 0,500 L de agua dan el mismo pH?
36. En un manual de datos se encuentra un valor de 9,5 para el pK_b de la quinoleína, C_9H_7N, una base débil utilizada como conservante de piezas anatómicas y en la fabricación de colorantes. Otro manual de datos indica que la solubilidad de la quinoleína en agua a 25 °C es 0,6 g/100 mL. Utilice esta información para calcular el pH de una disolución saturada de quinoleína en agua.

37. El esquema de la izquierda representa la $[H_3O^+]$ presente en una disolución de ácido acético de molaridad M. Si se duplica la molaridad de la disolución, ¿cuál de los siguientes esquemas representa mejor el resultado de la disolución?



38. El esquema de la izquierda representa $[OH^-]$ presente en una disolución de amoníaco de molaridad M. Si la disolución se diluye a la mitad, ¿cuál de los esquemas de la derecha representa mejor el resultado de la disolución?



Grado de disociación

39. ¿Cuál es **(a)** el grado de disociación y **(b)** el porcentaje de disociación del ácido propiónico en una disolución de $CH_3CH_2CO_2H$ 0,45 M?

$$CH_3CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2CO_2^- \qquad pK_a = 4{,}89$$

40. ¿Cuál es **(a)** el grado de disociación y **(b)** el porcentaje de disociación de la etilamina, $C_2H_5NH_2$, en una disolución acuosa 0,85 M?

41. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución acuosa de NH_3 si está disociada en un 4,2 por ciento?

42. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución de ácido acético si tiene el mismo porcentaje de disociación que el $CH_3CH_2CO_2H$ (ácido propiónico, $K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$) 0,100 M?

43. Continuando con las diluciones descritas en el Ejemplo 16.8, ¿es de esperar que el porcentaje de disociación de una disolución de CH_3CO_2H 0,0010 M sea el 13 por ciento y el de una disolución de CH_3CO_2H 0,00010 M el 42 por ciento? Justifique su respuesta.

44. ¿Cuál es **(a)** el grado de disociación y **(b)** el porcentaje de disociación del ácido tricloroacético en una disolución de $HC_2Cl_3O_2$ 0,035 M?

$$CCl_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CCl_3COO^- \qquad pK_a = 0{,}52$$

Ácidos polipróticos

(*Utilice los datos de la Tabla 16.4 cuando sea necesario)*

45. Explique por qué el valor de $[PO_4^{3-}]$ en H_3PO_4 1,00 M *no* es simplemente $\frac{1}{3}[H_3O^+]$ sino mucho menor que $\frac{1}{3}[H_3O^+]$.

46. Los refrescos de cola tienen un contenido en ácido fosfórico que se describe como «desde 0,057 a 0,084 por ciento de ácido fosfórico del 75 por ciento en masa». Estime el intervalo de pH en las bebidas de cola correspondientes a este intervalo de contenido de H_3PO_4.

47. Calcule $[H_3O^+]$, $[HS^-]$, y $[S^{2-}]$ para las siguientes disoluciones de H_2S(aq): **(a)** H_2S 0,075 M; **(b)** H_2S 0,0050 M; **(c)** H_2S $1{,}0 \times 10^{-5}$ M.

48. Para el H_2CO_3, un ácido diprótico débil, 0,045 M, calcule, **(a)** $[H_3O^+]$, **(b)** $[HCO_3^-]$ y **(c)** $[CO_3^{2-}]$. Utilice los datos de la Tabla 16.4 si es necesario.

49. Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$ y $[SO_4^{2-}]$ en **(a)** H_2SO_4 0,75 M; **(b)** H_2SO_4 0,075 M; **(c)** H_2SO $7{,}5 \times 10^{-4}$ M_4. (*Sugerencia*: compruebe los supuestos que haga.)

50. El ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, se encuentra entre los 50 productos químicos más fabricados en EE UU (casi un millón de toneladas anuales). Su principal aplicación es la fabricación de nylon. Es un ácido *diprótico* que tiene $K_{a_1} = 3{,}9 \times 10^{-5}$ y $K_{a_2} = 3{,}9 \times 10^{-6}$. Una disolución saturada de ácido adípico es aproximadamente 0,10 M en $HOOC(CH_2)_4COOH$. Calcule la concentración de cada una de las especies iónicas en esta disolución

51. La quinina, un fármaco contra el paludismo, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, es una *base diprótica* y su solubilidad en agua es 1,00 g/1900 mL de disolución.
(a) Escriba las ecuaciones para los equilibrios de disociación correspondientes a $pK_{b_1} = 6{,}0$ y $pK_{b_2} = 9{,}8$.
(b) ¿Cuál es el pH de la disolución acuosa saturada de quinina?

52. Para la hidracina, N_2H_4, el $pK_{b_1} = 6{,}07$ y $pK_{b_2} = 15{,}05$. Dibuje una fórmula estructural para la hidracina, y escriba las ecuaciones para demostrar la disociación de la hidracina en dos etapas diferentes. Calcule el pH de N_2H_4(aq), 0,245 M.

Los iones como ácidos y bases (hidrólisis)

53. La codeína, $C_{18}H_{21}O_3N$, es un opiáceo que tiene propiedades analgésicas y antidiarréicas y se utiliza ampliamente. En agua, la codeína se comporta como una base débil. Un manual de datos se encuentra que $pK_a = 6{,}05$ para la codeína protonada, $C_{18}H_{21}O_3NH^+$. Escriba la reacción de disociación para $C_{18}H_{21}O_3NH^+$ y calcule pK_b para la codeína.

Codeína

54. Aproximadamente 4 toneladas métricas de quinoleína, C_9H_7N, se producen anualmente. La principal fuente de quinoleína es el carbón de hulla. La quinoleína se comporta como una base débil en agua. Un manual de datos indica que $K_a = 6{,}3 \times 10^{-10}$ para la quinoleína protonada, $C_9H_7NH^+$. Escriba la reacción de disociación para $C_9H_7NH^+$ y calcule pK_b para la quinoleína.

Quinoleína

55. Complete las siguientes ecuaciones en los casos en los que se produzca una reacción de hidrólisis. Indique los casos en los que no se produce reacción.
(a) $NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(b) $Na^+(aq) + NO_2^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(c) $K^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(d) $K^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + I^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(e) $C_6H_5NH_3^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O \longrightarrow$

56. A partir de los datos de la Tabla 16.3, calcule el valor de **(a)** K_a para $C_5H_5NH^+$; **(b)** K_b para $HCOO^-$; **(c)** K_b para $C_6H_5O^-$.

57. Indique si una disolución de cada una de las siguientes sales es ácida, básica o neutra: **(a)** KCl; **(b)** KF; **(c)** $NaNO_3$; **(d)** $Ca(OCl)_2$; **(e)** NH_4NO_2.

58. Clasifique las siguientes disoluciones de concentración 0,010 M en orden de pH *creciente*: $NH_3(aq)$, $HNO_3(aq)$, $NaNO_2(aq)$, $CH_3COOH(aq)$, $NaOH(aq)$, $NH_4CH_3COO(aq)$, $NH_4ClO_4(aq)$

59. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de NaOCl 0,089 M?

60. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de NH_4Cl 0,123 M?

61. El ácido sórbico, $CH_2CH{=}CH{=}CHCH_2CO_2H$ ($pK_a = 4{,}77$), se emplea mucho en la industria alimentaria como conservante. Por ejemplo, su sal de potasio (sorbato de potasio) se añade al queso para evitar la formación de mohos. ¿Cuál es el pH de una disolución de sorbato de potasio 0,37 M?

62. La piridina, C_5H_5N ($pK_b = 8{,}82$), reacciona con HCl formándose una sal, el cloruro de piridinio. Escriba la ecuación iónica para la hidrólisis del ion piridinio, y calcule el pH de una disolución de $C_5H_5NH^+Cl^-(aq)$ 0,0482 M.

63. Escriba dos ecuaciones para cada uno de los siguientes iones: una para su disociación como ácido y otra como base: **(a)** HSO_3^-; **(b)** HS^-; **(c)** HPO_4^-. Después, utilice los datos de la Tabla 16.4 para predecir si las disoluciones de cada ion son ácidas, básicas o neutras.

64. Suponga que desea obtener una disolución acuosa de pH = 8,65 disolviendo una de las siguientes sales en agua. ¿Cuál de estas sales se debe utilizar y con qué molaridad? **(a)** NH_4Cl; **(b)** $KHSO_4$; **(c)** KNO_2; **(d)** $NaNO_3$.

Estructura molecular y carácter ácido-base

65. Indique cuál es el ácido más fuerte **(a)** $HClO_2$ o $HClO_3$; **(b)** H_2CO_3 o HNO_2; **(c)** H_2SiO_3 o H_3PO_4. Justifique su respuesta.

66. Explique por qué el ácido tricloroacético, CCl_3COOH, es un ácido más fuerte que el ácido acético, CH_3COOH.

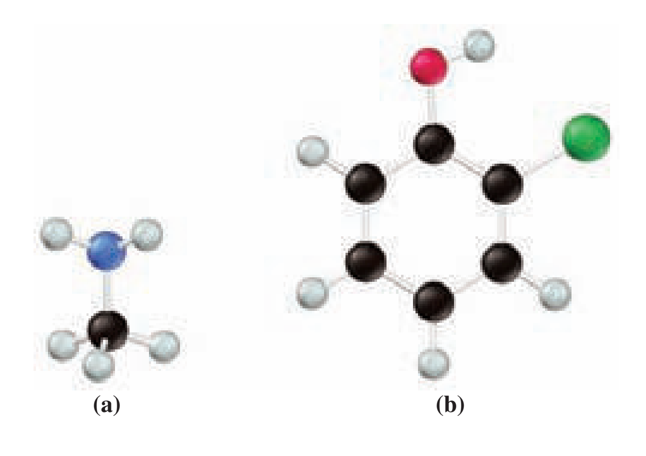
67. De los siguientes pares de ácidos, ¿cuál es el ácido más fuerte? Justifique su respuesta. **(a)** HBr o HI; **(b)** HOClO o HOBr; **(c)** $I_3CCH_2CH_2COOH$ o $CH_3CH_2CCl_2COOH$.

68. Indique cuál de los siguientes ácidos es el *más débil* y aporte las razones de su elección: HBr; $CH_2ClCOOH$; CH_3CH_2COOH; CH_2FCH_2COOH; Cl_3COOH.

69. Entre las siguientes bases, seleccione la que tiene el valor de K_b *más pequeño* y la que tiene el valor *mayor* e indique las razones de su elección.

(a) 2-Cl-C_6H_4-NH_2 **(b)** H_3C-C_6H_4-NH_2
(c) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ **(d)** $N{\equiv}CCH_2NH_2$

70. A partir de los modelos moleculares que se muestran a continuación, escriba la fórmula de la especie más ácida y más básica e indique las razones de su elección.


(a) (b)

(c) (d)

Teoría de ácidos y bases de Lewis

71. Para cada reacción, dibuje una estructura de Lewis para cada una de las especies e indique cuál es el ácido y cuál es la base:

(a) $CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$
(b) $H_2O + BF_3 \longrightarrow H_2OBF_3$
(c) $O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,OH^-$
(d) $S^{2-} + SO_3 \longrightarrow S_2O_3{}^{2-}$

72. En las siguientes reacciones indique cuál es el ácido de Lewis y cuál es la base de Lewis:

(a) $SOI_2 + BaSO_3 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,I^- + 2\,SO_2$
(b) $HgCl_3{}^- + Cl^- \longrightarrow HgCl_4{}^{2-}$

73. Indique si cada una de las siguientes especies es un ácido o una base de Lewis. **(a)** OH^-; **(b)** $(C_2H_5)_3B$; **(c)** CH_3NH_2.

74. Las dos reacciones siguientes son del tipo ácido-base de Lewis. ¿Cuál de los reactivos es el ácido y cuál es la base? Justifique la respuesta.

(a) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
(b) $Zn(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$

75. Las tres siguientes reacciones son del tipo ácido-base de acuerdo con la teoría de Lewis. Escriba las estructuras de Lewis e identifique el ácido y la base en cada reacción.

(a) $B(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^-$
(b) $N_2H_4 + H_3O^+ \longrightarrow N_2H_5{}^+ + H_2O$
(c) $(C_2H_5)_2O + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2OBF_3$

76. El CO_2(g) se puede eliminar de los espacios cerrados (como una nave espacial) haciendo que reaccione con un hidróxido de un metal alcalino. Demuestre que es una reacción ácido-base de Lewis. Por ejemplo,

$$CO_2(g) + LiOH(s) \longrightarrow LiHCO_3(s)$$

77. El sólido molecular I_2(s) solo es ligeramente soluble en agua pero se disuelve mucho más en una disolución acuosa de KI, porque se forma el anión $I_3{}^-$. Escriba una ecuación para la formación del anión $I_3{}^-$ e indique el ácido y la base de Lewis.

78. Las siguientes reacciones producen ácidos muy fuertes:

$$HF + SbF_5 \longrightarrow HSbF_6$$

(ácido hexafluoroantimónico denominado «súper ácido»)

$$HF + BF_3 \longrightarrow HBF_4$$

(ácido tetrafluorobórico)

(a) Identifique los ácidos y bases de Lewis.
(b) ¿A qué átomo está unido el átomo de H en cada ácido?

79. Utilice las estructuras de Lewis para hacer un diagrama de la siguiente reacción de la misma forma que la reacción (16.20).

$$H_2O + SO_2 \longrightarrow H_2SO_3$$

Identifique el ácido y la base de Lewis.

80. Utilice las estructuras de Lewis para hacer un diagrama de la siguiente reacción de la misma forma que la reacción (16.19).

$$2\,NH_3 + Ag^+ \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

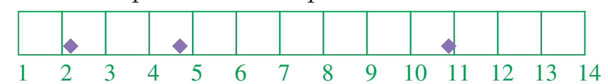
Identifique el ácido y la base de Lewis.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

81. La teoría de Brønsted-Lowry puede aplicarse a las reacciones ácido-base en disolventes no acuosos. En los disolventes no acuosos, la fuerza relativa de los ácidos y bases puede ser diferente de la que tienen en disolución acuosa. Indique si cada una de las siguientes especies es ácida, básica o anfiprótica en ácido acético líquido puro como disolvente, CH_3COOH. **(a)** CH_3COO^-; **(b)** H_2O; **(c)** CH_3COOH; **(d)** $HClO_4$.
(*Sugerencia*: utilice la Tabla 16.1.)

82. El pH de una disolución saturada de $Sr(OH)_2$(aq) es 13,12. Una muestra de 10,0 mL de esta disolución saturada se diluye hasta 250,0 mL en un matraz aforado. Una muestra de 10,0 mL de la disolución diluida se transfiere a un vaso de precipitados y se añade un poco de agua. La disolución resultante necesita 25,1 mL de disolución de HCl para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de HCl?

83. En la siguiente escala de pH, se encuentran marcados varios valores aproximados de pH.



Algunas de las siguientes disoluciones pueden ajustarse a uno de los valores aproximados de pH marcados en la escala, pero otros no. Identifique las disoluciones que pueden ajustarse a un valor de pH e indique este valor. Identifique las disoluciones que no pueden ajustarse y justifique por qué no es posible. **(a)** H_2SO_4 0,010 M; **(b)** NH_4Cl 1,0 M; **(c)** KI 0,050 M; **(d)** CH_3NH_2 0,0020 M; **(e)** NaOCl 1,0 M; **(f)** C_6H_5OH 0,10 M; **(g)** HOCl 0,10 M; **(h)** $ClCH_2COOH$ 0,050 M; **(i)** HCOOH 0,050 M.

84. Demuestre que cuando la concentración $[H_3O^+]$ se reduce a la mitad de su valor original, el pH de la disolución aumenta en 0,30 unidades, *independientemente del valor inicial del pH*. ¿Es cierto también que cuando una disolución se diluye hasta la mitad de su concentración original, el pH aumenta en 0,3 unidades? Justifique su respuesta.

85. Explique por qué en un ácido fuerte, la $[H_3O^+]$ se *duplica*, cuando la concentración total del ácido se hace el doble, mientras que en un ácido débil, la $[H_3O^+]$ de la disolución aumenta solo en un factor de $\sqrt{2}$.

86. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si el producto iónico del agua, K_w, aumenta, disminuye o permanece invariable al aumentar la temperatura.

87. Una disolución de ácido vinilacético 0,0500 M tiene un punto de congelación de −0,096 °C. A partir de este dato, determine K_a para este ácido.

$$CH_2{=}CHCH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2{=}CHCH_2CO_2{}^-$$

88. Se necesita preparar una muestra de 100,0 mL de una disolución con un pH de 5,50 disolviendo la cantidad adecuada de soluto en agua de pH = 7,00. ¿Cuál de los siguientes solutos debe utilizar y en qué cantidad? Justifique su respuesta. **(a)** NH_3(aq) 15 M; **(b)** HCl(aq) 12 M; **(c)** NH_4Cl(s); **(d)** ácido acético glacial (puro), $HC_2H_3O_2$.

89. Determine el pH de **(a)** HCN $1{,}0 \times 10^{-5}$ M y **(b)** $C_6H_5NH_2$ $1{,}0 \times 10^{-5}$ M (anilina).

90. Es posible escribir ecuaciones sencillas que relacionen el pH, p*K*, y las molaridades (M) de varias disoluciones. A continuación se muestran tres ecuaciones.

Ácido débil: $pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log M$

Base débil: $pH = 14{,}00 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log M$

Sal de ácido débil (pK_a) *y base fuerte:* $pH = 14{,}00 - \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log M$

(a) Deduzca estas tres ecuaciones y señale las simplificaciones implicadas.
(b) Utilice estas ecuaciones para calcular el pH de CH_3COOH(aq) 0,10 M; NH_3(aq) 0,10 M y $NaCH_3COO$, 0,10 M. Compruebe que las ecuaciones dan los resultados correctos calculando estos valores de pH de la forma habitual.

91. En un manual de datos se encuentra la siguiente fórmula para el porcentaje de disociación de un ácido débil.

$$\% \text{ disociado} = \frac{100}{1 + 10^{(pK - pH)}}$$

(a) Obtenga esta ecuación. ¿Qué supuestos debe hacer para obtenerla?
(b) Utilice la ecuación para calcular el porcentaje de disociación de una disolución de ácido fórmico, HCOOH(aq), con un pH de 2,50.
(c) Una disolución de ácido propiónico 0,150 M tiene un pH de 2,85. ¿Cuál es el valor de K_a para este ácido?

$$CH_3CH_2CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3CH_2CO_2^-$$

92. El ácido oxálico, HOOCCOOH, es un ácido diprótico débil y tiene $pK_{a_1} = 1{,}25$ y $pK_{a_2} = 3{,}81$. Un ácido diprótico relacionado con él, el ácido subérico, $HOOC(CH_2)_8COOH$ tiene $pK_{a_1} = 4{,}21$ y $pK_{a_2} = 5{,}40$. Proponga una razón aceptable por la que la *diferencia* entre pK_{a_1} y pK_{a_2} es mucho mayor para el ácido oxálico que para el ácido subérico.

93. A continuación se muestra una forma de demostrar la validez de la afirmación hecha en la Sección 16.6 sobre las tres ideas clave en las que se basa la disociación de los ácidos polipróticos. Determine el pH de una disolución de ácido succínico 0,100 M de dos formas: primero suponiendo que los iones H_3O^+ se producen solo en la primera disociación y después suponiendo que parte de los iones H_3O^+ se producen también en la segunda disociación. Compare los resultados y discuta su significado.

$$H_2C_4H_4O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_4H_4O_4^- \qquad K_{a_1} = 6{,}2 \times 10^{-5}$$

$$HC_4H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_4H_4O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 2{,}3 \times 10^{-6}$$

94. ¿Qué masa de ácido acético, CH_3COOH, debe disolverse por litro de disolución acuosa para que la disolución tenga el mismo punto de congelación que una disolución de ácido cloroacético, $ClCH_2COOH$ 0,150 M?

95. ¿Cuál es el pH de una disolución que es 0,68 M en H_2SO_4 y 1,5 M en $HCHO_2$ (ácido fórmico)?

96. Una disolución acuosa de dos ácidos débiles tiene una molaridad estequiométrica, M en cada ácido. Si el valor de K_a para un ácido es dos veces mayor que el del otro, demuestre que el pH de la disolución viene dado por la ecuación $pH = -\frac{1}{2}\log 3\ M\ K_a$. Como supuestos de simplificación utilice los criterios establecidos en la Sección 16.5.

97. Utilice el concepto de orbitales híbridos para describir el enlace en los ácidos fuertes dados en el Ejercicio 78.

98. El ácido fosforoso se incluye en el Apéndice D como un ácido *di*prótico. Proponga una estructura de Lewis para el ácido fosforoso que sea consistente con este hecho.

99. Dados los cuatro equilibrios siguientes desplazados hacia la derecha: $N_2H_5^+ + CH_3NH_2 \longrightarrow N_2H_4 + CH_3NH_3^+$; $H_2SO_3 + F^- \longrightarrow HSO_3^- + HF$; $CH_3NH_3^+ + OH^- \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2O$; y $HF + N_2H_4 \longrightarrow F^- + N_2H_5^+$.
(a) ordene todos los ácidos en orden decreciente de la fuerza ácida.
(b) ordene todas las bases en orden decreciente de la fuerza básica.
(c) establezca si cada uno de los dos equilibrios siguientes se desplazan principalmente a la derecha o a la izquierda: **(i)** $HF + OH^- \longrightarrow F^- + H_2O$; **(ii)** $CH_3NH_3^+ + HSO_3^- \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2SO_3$.

Problemas de seminario

100. El ácido maléico es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, utilizado en el teñido y acabado de tejidos y como conservante de aceites y grasas. En el análisis de los productos de la combustión, una muestra de 1,054 g de ácido maléico produce 1,599 g de CO_2 y 0,327 g de H_2O. En un experimento de descenso del punto de congelación, una muestra de 0,615 g de ácido maléico se disuelve en 25,10 g de ácido acético glacial, CH_3COOH(l) y el punto de congelación desciende en 0,82 °C. El ácido acético tiene una constante de descenso del punto de congelación $K_f = 3{,}90$ °Cm^{-1} y es un disolvente donde el ácido maléico no se ioniza. En una valoración, una muestra de 0,4250 g de ácido maléico se disuelve en agua y necesita 34,03 mL de KOH 0,2152 M para su neutralización completa. El pH de una muestra de 0,215 g de ácido maléico disuelta en agua hasta 50,00 mL de disolución, es 1,80.
(a) Determine las fórmulas empírica y molecular del ácido maléico. (*Sugerencia*: ¿qué experimento o experimentos proporcionan los datos necesarios?)
(b) Utilice los resultados del apartado **(a)** y los datos de la valoración para volver a escribir la fórmula molecular que refleje el número de átomos de H disociables en la molécula.
(c) Ya que el átomo o los átomos de H disociables están asociados con el grupo o grupos carboxílicos, escriba la fórmula estructural condensada aceptable para el ácido maléico.
(d) Determine la constante o constantes de disociación del ácido maléico. Si los datos suministrados no son suficientes, indique los datos adicionales que necesita.

(e) Calcule el pH de una disolución acuosa de ácido maléico 0,0500 M. Indique los supuestos necesarios para el cálculo.

101. En el Ejemplo 16.7, en lugar de utilizar la fórmula cuadrática para resolver la ecuación de segundo grado, podríamos haber hecho lo siguiente: sustituir el valor obtenido según la primera aproximación, $x = 0{,}0010$, en el *denominador* de la ecuación cuadrática, es decir, utilizar (0,00250 − 0,0010) como valor de $[CH_3NH_2]$ y obtener un nuevo valor de x. Utilice este segundo valor de x para evaluar de nuevo $[CH_3NH_2]$: $[CH_3NH_2]$ = (0,00250 − segundo valor de x). Resuelva la ecuación cuadrática para un tercer valor de x y así sucesivamente. Después de tres intentos encontrará que el valor de x no cambia. Esta es la respuesta que buscaba.
(a) Complete el cálculo del pH de CH_3NH_2 0,00250 M mediante este método y demuestre que el resultado es el mismo que el obtenido cuando se utiliza la fórmula cuadrática.
(b) Utilice este método para determinar el pH de $HClO_2$ 0,500 M

102. Aplique el método general para los cálculos de equilibrios en disolución señalado en la Sección 16.6 para determinar los valores de pH de las siguientes disoluciones. Al aplicar el método, busque los supuestos válidos que puedan simplificar los cálculos numéricos.
(a) Una disolución 0,315 M en CH_3COOH y 0,250 M en CH_3COOH.
(b) Una disolución que contiene 1,55 g de CH_3NH_2 y 12,5 g de NH_3 en 375 mL.
(c) $NH_4CN(aq)$ 1,0 M

Ejercicios de autoevaluación

103. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** K_w; **(b)** pH; **(c)** pK_a; **(d)** hidrólisis; **(e)** ácido de Lewis.

104. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos o procesos: **(a)** base conjugada; **(b)** porcentaje de disociación de un ácido o base; **(c)** autodisociación; **(d)** comportamiento anfiprótico.

105. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** ácido y base de Brønsted-Lowry; **(b)** $[H_3O^+]$ y pH; **(c)** K_a para el NH_4^+ y K_b para el NH_3; **(d)** efecto de nivelación y efecto de atracción de electrones.

106. De los siguientes iones, el ion anfiprótico es: **(a)** HCO_3^-; **(b)** CO_3^{2-}; **(c)** NH_4^+; **(d)** $CH_3NH_3^+$; **(e)** ClO_4^-.

107. En una disolución de $CH_3CH_2COOH(aq)$ 0,10 M, el pH debe ser: **(a)** igual a $[H_3O^+]$ en el $HNO_2(aq)$ 0,10 M; **(b)** menor que el pH en HI 0,10 M; **(c)** mayor que el pH en HI 0,10 M; **(d)** igual a 1,0.

108. En $CH_3NH_2(aq)$ 0,10 M, **(a)** $[H_3O^+] = 0{,}10$ M; **(b)** $[OH^-] = 0{,}10$ M; **(c)** pH < 7; **(d)** pH < 13.

109. La reacción del $CH_3COOH(aq)$ continúa hasta el final con una base cuando dicha base es **(a)** H_2O; **(b)** $CH_3NH_3^+$; **(c)** NH_4^+; **(d)** Cl; **(e)** CO_3^{2-}.

110. En el $H_2SO_4(aq)$ 0,10 M, la $[H_3O^+]$ es igual a **(a)** 0,050 M; **(b)** 0,10 M; **(c)** 0,11 M; **(d)** 0,20 M.

111. Para el $H_2SO_3(aq)$, $K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$ y $K_{a_2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$. En $H_2SO_3(aq)$ 0,10 M, **(a)** $[HSO_3^-] = 0{,}013$ M; **(b)** $[SO_3^{2-}] = 6{,}3 \times 10^{-8}$ M; **(c)** $[H_3O^+] = 0{,}10$ M; **(d)** $[H_3O^+] = 0{,}013$ M; **(e)** $[SO_3^{2-}] = 0{,}036$ M.

112. ¿Cuál es el pH de la disolución que se obtiene al mezclar 24,80 mL de HNO_3 0,248 M y 15,40 mL de KOH 0,394 M?

113. ¿Cuántos mililitros de una disolución de ácido acético concentrado (CH_3COOH del 35 por ciento en masa; $d = 1{,}044$ g/mL) deben diluirse con agua para obtener 12,5 L de disolución de pH 3,25?

114. Calcule el pH de $NaCH_3COO$ 2,05 M (utilice los datos de la Tabla 16.3, si fuera necesario).

115. Se han preparado varias disoluciones acuosas. *Sin consultar ninguna tabla del texto*, ordene estas diez disoluciones en orden de pH *creciente*: NaBr 1,0 M, CH_3COOH 0,05 M, NH_3 0,05 M, KCH_3COO 0,02 M, $Ba(OH)_2$ 0,05 M, H_2SO_4 0,05 M, HI 0,10 M, NaOH 0,06 M, NH_4Cl 0,05 M, y $CH_2ClCOOH$ 0,05 M.

116. Una disolución se encuentra que tiene pH $= 5 \times$ pOH. La disolución ¿es ácida o básica? ¿Cuál es el valor de $[H_3O^+]$ en la disolución? ¿Cuál de los siguientes será el soluto en la disolución: NH_3, CH_3COOH o NH_4CH_3COO, y cuál debe ser su molaridad?

117. El ácido propiónico, CH_3CH_2COOH, está ionizado 0,42 por ciento en una disolución 0,80 M. El K_a para este ácido es **(a)** $1{,}42 \times 10^{-5}$; **(b)** $1{,}42 \times 10^{-7}$; **(c)** $1{,}77 \times 10^{-5}$; **(d)** $6{,}15 \times 10^4$; **(e)** ninguno de estos.

118. El ácido conjugado del HPO_4^{2-} es **(a)** PO_4^{3-}; **(b)** $H_2PO_4^-$; **(c)** H_3PO_4; **(d)** H_3O^+; **(e)** ninguno de estos.

119. Los equilibrios $OH^- + HClO \longrightarrow H_2O + ClO^-$ y $ClO^- + HNO_2 \longrightarrow HClO + NO_2^-$ están desplazados hacia la derecha. ¿Cuál de las siguientes es una relación de ácidos clasificados en orden de fuerza decreciente?
(a) $HClO > HNO_2 > H_2O$
(b) $ClO^- > NO_2 > OH^-$
(c) $NO_2^- > ClO^- > OH^-$
(d) $HNO_2 > HClO > H_2O$
(e) ninguno de estos.

120. Se disuelven 3,00 mol de clorito cálcico en agua suficiente para obtener 2,50 L de disolución. Para el HClO $K_a = 2{,}9 \times 10^{-8}$, y para el $HClO_2$ $K_a = 1{,}1 \times 10^{-2}$. Calcule el pH de la disolución.

121. El Apéndice E describe una ayuda de estudio útil conocida como mapa conceptual. Utilizando el método presentado en el Apéndice E, construya un mapa conceptual que resuma la materia desarrollada en la Sección 16.8.

17

Otros aspectos de los equilibrios ácido-base

CONTENIDO

Se añade lentamente NaOH(aq) a una disolución acuosa que contiene HCl(aq) y el indicador fenolftaleína. El color del indicador cambia de incoloro a rojo cuando el pH cambia de 8,0 a 10,0. El punto de equivalencia de la neutralización se alcanza cuando la disolución cambia de forma duradera a rosa (el color rosa que se ve en la foto desapareció al agitar el matraz para mezclar los reactivos). La selección de indicadores para las valoraciones ácido-base es uno de los temas tratados en este capítulo.

En el estudio de la lluvia ácida (*véase* 16.1 Atención a... en la página web de «Mastering Chemistry») vimos que una pequeña cantidad del CO_2(g) atmosférico se disuelve en el agua de lluvia. Esto ya es suficiente para rebajar el pH del agua de lluvia en casi 2 unidades. Cuando los contaminantes del aire formadores de ácidos, como el SO_2, SO_3 y NO_2, se disuelven también en el agua de lluvia, ésta se hace todavía más ácida. Un químico diría que el agua no tiene «capacidad reguladora». Esto es, el pH del agua cambia bruscamente cuando se disuelven en ella ácidos y bases.

Uno de los principales temas de este capítulo lo constituyen las disoluciones reguladoras, disoluciones que *son* capaces de mantener el pH cuando se les añaden ácidos y bases. Analizaremos cómo se preparan estas disoluciones, cómo mantienen un pH casi constante y las distintas formas de utilizarlas. Al final del capítulo consideraremos la disolución quizás más importante para las personas: el sistema regulador que mantiene constante el pH de la sangre.

▲ FIGURA 17.1
Una mezcla ácido débil-ácido fuerte
La disolución fotografiada es de CH_3COOH 0,100 M y de HCl 0,100 M. La lectura del pH-metro (1,0) indica que prácticamente todo el H_3O^+ procede del ácido fuerte HCl. El color rojo de la disolución se debe al indicador azul de timol. Compare esta foto con la Figura 16.7, en la que se muestran los dos ácidos por separado.

Un segundo tema que consideraremos es el de las valoraciones ácido-base. Aquí, nuestro objetivo será calcular cómo cambia el pH durante una valoración. Esta información se puede utilizar para seleccionar un indicador apropiado para una valoración y determinar, en general, las valoraciones ácido-base que son correctas y las que no. Para la mayor parte de los casos, se encontrará que los cálculos en este capítulo son continuación de los que se hicieron en el Capítulo 16.

17.1 Efecto del ion común en los equilibrios ácido-base

La mayor parte de las preguntas contestadas en el Capítulo 16 fueron del tipo, «¿cuál es el pH de una disolución de $HC_2H_3CO_2$ 0,10 M; de NH_3 0,10 M; de H_3PO_3 0,10 M; de NH_4Cl 0,10 M?». En cada uno de estos casos, se trata de disolver una *única* sustancia en disolución acuosa y determinar las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio. En este capítulo estudiaremos muchas situaciones en las que una disolución contiene inicialmente, además de un ácido débil o base débil, una segunda fuente de uno de los iones producidos en la disociación del ácido o la base. Se dice que el ion añadido es un ion *común* con el ácido débil o la base débil. La presencia de un ion común puede tener algunas consecuencias importantes.

▶ El efecto del ion común no está restringido a ácidos débiles y bases débiles. Las disoluciones reguladoras son los ejemplos más importantes del efecto del ion común en ácidos débiles y bases débiles.

Disoluciones de ácidos débiles y ácidos fuertes

Considere una disolución que es al mismo tiempo 0,100 M de CH_3COOH y 0,100 M de HCl. Podemos escribir ecuaciones separadas para las ionizaciones de los dos ácidos, uno débil y el otro fuerte, e indicar las concentraciones de cada molécula o ion en la disolución.

$$\underset{(0{,}100-x)\,\mathrm{M}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x\,\mathrm{M}}{H_3O^+} + \underset{x\,\mathrm{M}}{CH_3COO^-} \qquad K_a = 1{,}8\times10^{-5}$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow \underset{0{,}100\,\mathrm{M}}{H_3O^+} + \underset{0{,}100\,\mathrm{M}}{Cl^-}$$

Por supuesto, solo puede haber una concentración de H_3O^+ en la disolución y ésta debe ser $[H_3O^+] = (0{,}100 + x)$ M. Como se ha formado H_3O^+ en los dos procesos de disociación, se dice que es un *ion común*. La mezcla ácido débil/ácido fuerte descrita aquí, se representa en la Figura 17.1. Aunque sería razonable esperar que el pH fuera menor de 1,0, la figura muestra que no es así.

En el Ejemplo 17.1 se calculan las concentraciones de las especies presentes en esta mezcla de un ácido débil y un ácido fuerte, seguido de comentarios sobre el significado del resultado.

EJEMPLO 17.1 Demostración del efecto del ion común: una disolución de un ácido débil y ácido fuerte

(a) Determine $[H_3O^+]$ y $[CH_3COO^-]$ en CH_3COOH 0,100 M. **(b)** Después, determine las mismas cantidades en una disolución que es 0,100 M en *los dos* ácidos CH_3COOH y HCl.

Planteamiento

En el apartado (a) debemos determinar las especies en una disolución de ácido débil, y en el apartado (b) se examinan los efectos de la adición de un ácido fuerte. Los dos ácidos tienen en común el ion H_3O^+.

Resolución

(a) Este cálculo se hizo en el Ejemplo 16.6. Encontramos que en CH_3COOH 0,100 M, $[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M.

(b) En lugar de escribir dos ecuaciones de disociación separadas como hemos hecho antes, solo vamos a escribir la ecuación de disociación para el CH_3COOH e introducimos información sobre el ion común, H_3O^+, con el esquema siguiente.

	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
concentración inicial:							
ácido débil:	0,100 M				—		—
ácido fuerte:	—				0,100 M		—
cambios:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
concentración equil:	$(0{,}100 - x)$ M				$(0{,}100 + x)$ M		x M

Como de costumbre, empezamos suponiendo que x es muy pequeño comparado con 0,100. Así, $0{,}100 - x \approx 0{,}100 + x \approx 0{,}100$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0{,}100 + x)\cdot x}{0{,}100 - x} = \frac{\cancel{0{,}100}\cdot x}{\cancel{0{,}100}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [CH_3COO^-] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ M \quad 0{,}100 + x = [H_3O^+] = 0{,}100\ M$$

Observe que x es solo el 0,018% de 0,100, y por tanto el supuesto de que x es pequeño comparado con 0,100 es válido.

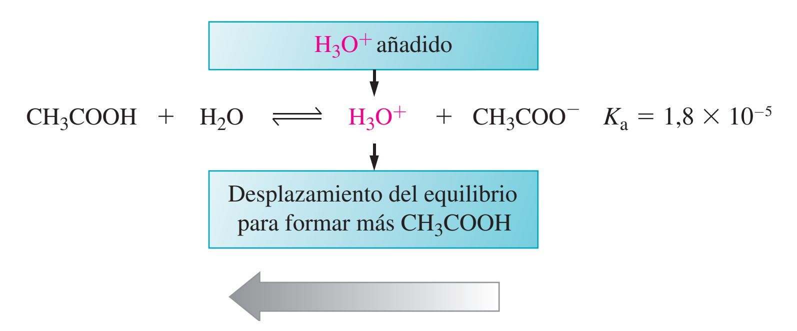
Conclusión

En este ejemplo la concentración del ion acetato decae después de la adición del ion hidronio. En otras palabras, la disociación del ácido acético está impedida por la adición de un ácido fuerte. El efecto del ion común no está restringido a los ácidos débiles y bases débiles. Las disoluciones reguladoras son los ejemplos más importantes del efecto del ion común en los ácidos débiles y bases débiles. Este desplazamiento en la concentración de equilibrio debido a la adición de un ion común es otro ejemplo del principio de Le Châtelier.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine $[H_3O^+]$ y [HF] en HF 0,500 M. Después, determine estas concentraciones en una disolución que es 0,100 M en HCl y 0,500 M en HF.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántas gotas de HCl 12 M debería añadir a 1,00 L de CH_3COOH 0,100 M para obtener $[CH_3COO^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M? Suponga que 1 gota = 0,050 mL y que el volumen de la disolución se mantiene en 1,00 L después de la dilución con el HCl 12 M. (*Sugerencia*: ¿cuál debe ser $[H_3O^+]$ en la disolución?)

Ahora vemos la consecuencia de añadir un ácido fuerte (HCl) a un ácido débil (CH_3COOH): la concentración del anión $[CH_3COO^-]$ se reduce en gran medida. En el Ejemplo 17.1, entre los apartados **(a)** y **(b)**, $[CH_3COO^-]$ desciende desde 10^{-3} M hasta $1{,}8 \times 10^{-5}$ M, casi 100 veces. Otra forma de establecer este resultado es a través del principio de Le Châtelier (*véase* la Sección 15.6). Al aumentar la concentración de uno de los *productos* de una reacción, el ion común, la situación de equilibrio se desplaza en sentido *inverso*. El **efecto del ion común** es impedir la disociación de un electrolito débil por la adición extra de un ion que es uno de los productos de esta disociación. El efecto del ion común H_3O^+ sobre la disociación del ácido acético se indica de la siguiente forma.



▲ FIGURA 17.2
Una mezcla de un ácido débil y su sal
El indicador azul de bromofenol se encuentra presente en las dos disoluciones. La dependencia de su color con el pH es

$$\text{pH} < 3{,}0 < \text{pH} < 4{,}6 < \text{pH}$$
Amarillo — Verde — Azul-violeta

(a) La disolución de CH_3COOH 0,100 M tiene un pH calculado de 2,89, pero en **(b)**, si la disolución es también 0,100 M en $NaCH_3COO$, el pH calculado es 4,74. (Los pH-metros utilizados aprecian 0,1 unidades, y su exactitud es probablemente algo menor. La discrepancia entre 4,74 y el valor 4,9 mostrado aquí, es un ejemplo ilustrativo de su limitada exactitud.)

La adición de un base fuerte como el NaOH impide la disociación de una base débil como el NH_3. Aquí, el OH^- es el ion común, y su aumento de concentración desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

Cuando una base fuerte proporciona el ion común OH^-, el equilibrio se desplaza para formar más NH_3.

OH^- añadido

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Desplazamiento del equilibrio para formar más NH_3

Disoluciones de ácidos débiles y sus sales

La sal de un ácido débil es un electrolito fuerte, sus iones están completamente disociados en disolución acuosa. Uno de los iones, el *anión*, es un ion común con el equilibrio de disociación del ácido débil. La presencia de este ion común impide la disociación del ácido débil. Por ejemplo, podemos representar el efecto de las sales acetato sobre el equilibrio del ácido acético como

Cuando una sal proporciona el anión común CH_3COO^-, el equilibrio se desplaza para formar más CH_3COOH.

$$NaCH_3COO(aq) \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

CH_3COO^- añadido

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Desplazamiento del equilibrio para formar más CH_3COOH

► Cuando las concentraciones de un ácido débil y su base conjugada son iguales, $K_a = [H_3O^+]$ y el $pH = pK_a$.

El efecto del ion común del ion acetato sobre la disociación del ácido acético se ilustra en la Figura 17.2 y se demuestra en el Ejemplo 17.2. Para resolver los problemas del ion común como el Ejemplo 17.2, suponga que la disociación del ácido (o base) débil no empieza hasta que tanto el ácido (o base) débil como su sal, se encuentren en disolución. Entonces considere que se produce la disociación hasta que se alcanza el equilibrio.

EJEMPLO 17.2 Demostración del efecto del ion común: una disolución de un ácido débil y una sal del ácido débil

Calcule $[H_3O^+]$ y $[CH_3COO^-]$ en una disolución de $[CH_3COOH]$ y $[NaCH_3COO]$ 0,100 M para ambos compuestos.

Planteamiento

Este ejemplo es muy parecido al Ejemplo 17.1; sin embargo, en este caso se añadirá una sal de un ácido débil y observar el desplazamiento del equilibrio. El procedimiento mostrado aquí es muy parecido al del Ejemplo 17.1(b), excepto que el $NaCH_3COO$ es la fuente del ion común. Este es otro ejemplo del principio de Le Châtelier.

Resolución

Se comienza colocando la tabla ICE.

	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
concentración inicial:							
ácido débil:	0,100 M				—		—
sal:	—				—		0,100 M
cambios:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
concentración equil:	$(0{,}100 - x)$ M				x M		$(0{,}100 + x)$ M

Como la sal impide la disociación del $HC_2H_3O_2$, es de esperar que $[H_3O^+] = x$ sea muy pequeño, y $0{,}100 - x \approx 0{,}100 + x \approx 0{,}100$. Esto demuestra que la simplificación es válida.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot (0{,}100 + x)}{0{,}100 - x} = \frac{x \cdot \cancel{0{,}100}}{\cancel{0{,}100}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{M} \qquad 0{,}100 + x = [CH_3COO^-] = 0{,}100\ \text{M}$$

Conclusión

La disociación del CH_3COOH se reduce aproximadamente 100 veces debido a la adición de la sal. Los cálculos que hemos realizado en este ejemplo son muy parecidos a los llevados acabo en el Ejemplo 17.1(b). Sin embargo, una diferencia importante es que aquí se ha resuelto para $x = [H_3O^+]$. En el Ejemplo 17.1(b) se resolvió para $x = [CH_3COO^-]$. Observe que cuando las concentraciones del ácido débil y de su base conjugada son iguales, $K_a = [H_3O^+]$ y el $pH = pK_a$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule $[H_3O^+]$ y $[HCOO^-]$ en una disolución que es 0,100 M en HCOOH y 0,150 M en NaHCOO.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué masa de $NaCH_3COO$ se debería añadir a 1,00 L de CH_3COOH 0,100 M para obtener una disolución con pH = 5,00? Suponga que el volumen se mantiene en 1,00 L.

Disoluciones de bases débiles y sus sales

El efecto del ion común de una sal de una base débil es semejante a la situación de un ácido débil/anión que se acaba de describir. El impedimento de la disociación del NH_3 por el *catión* común, NH_4^+, está representada en la Figura 17.3 y se expresa de la siguiente manera.

Cuando el catión común procede de una sal NH_4^+, el equilibrio se desplaza para formar más NH_3.

$$NH_4Cl(aq) \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

NH_4^+ añadido

↓

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

↓

Desplazamiento del equilibrio para formar más NH_3

←

▲ FIGURA 17.3
Una mezcla de una base débil y su sal
El indicador timolftaleína es azul a pH > 10 e incoloro a pH < 10. **(a)** El pH del NH_3 0,100 M es superior a 10 (valor calculado: 11,11). **(b)** Si la disolución es también 0,100 M en NH_4Cl, el pH desciende por debajo de 10 (valor calculado: 9,26). La disociación del NH_3 se inhibe en presencia de NH_4^+ añadido. La concentración $[OH^-]$ disminuye, la de $[H_3O^+]$ aumenta, y el pH disminuye.

17.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Sin hacer cálculos detallados, determine cuál de las siguientes sustancias *aumentará* el pH de 1,00 L de NH_3(aq) 0,100 M cuando se añada: **(a)** 0,010 mol de NH_4Cl(s); **(b)** 0,010 mol de $(CH_3CH_2)_2NH$(l); **(c)** 0,010 mol de HCl(g); **(d)** 1,00 L de NH_3(aq) 0,050 M; **(e)** 1,00 g de $Ca(OH)_2$. Para el NH_3, $pK_b = 4{,}74$; para el $(CH_3CH_2)_2NH$, $pK_b = 3{,}16$.

17.2 Disoluciones reguladoras

La Figura 17.4 ilustra una afirmación que se ha hecho en la introducción al capítulo: el agua pura no tiene capacidad reguladora. Sin embargo, hay algunas disoluciones acuosas denominadas **disoluciones reguladoras** (o **disoluciones tampón**), cuyo valor de pH cambia solo muy ligeramente con la adición de pequeñas cantidades de un ácido o una base.

Las disoluciones reguladoras necesitan dos componentes, uno que sea capaz de neutralizar ácidos, y otro capaz de neutralizar bases. Pero, por supuesto, los dos componentes no deben neutralizarse entre sí. Esto descarta las mezclas de un ácido fuerte y una base fuerte. Las disoluciones reguladoras comunes consisten en una mezcla de

▶ Recuerde la teoría de Brønsted-Lowry y las definiciones de ácido-base conjugado.

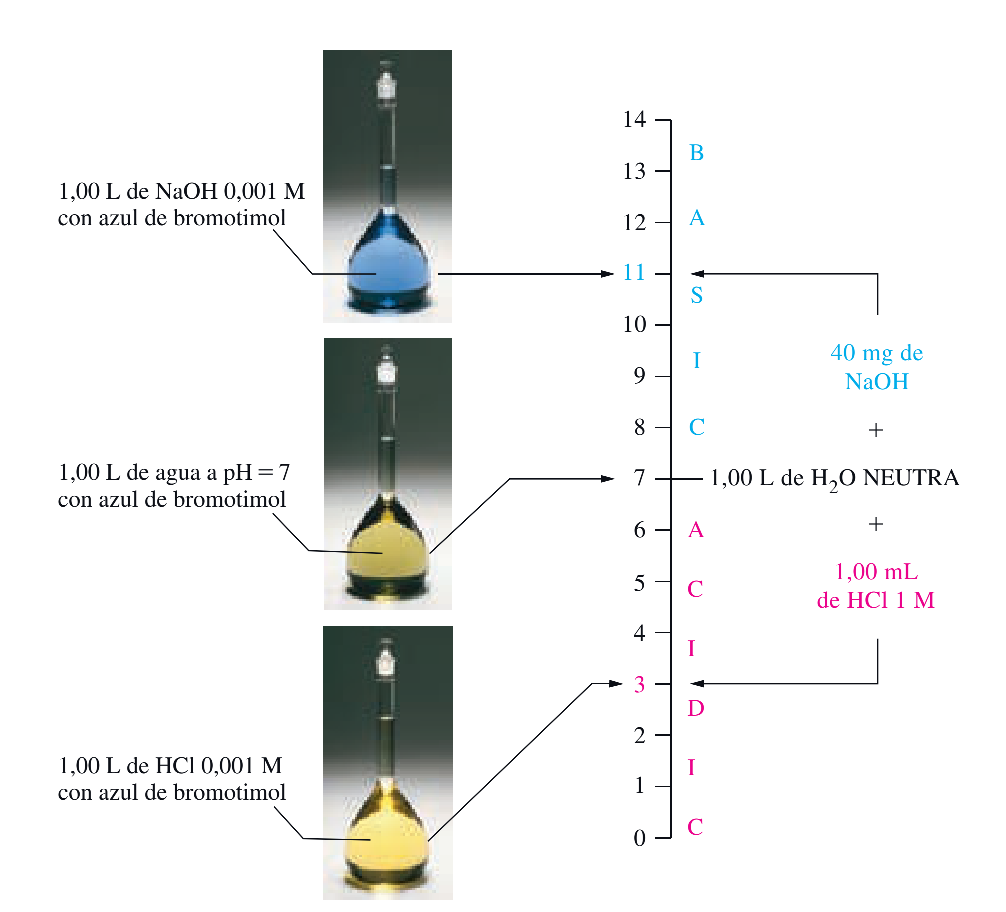
- un ácido débil y su base conjugada
- una base débil y su ácido conjugado

Para demostrar que esta mezclas funcionan como disoluciones reguladoras, vamos a considerar una disolución que tiene las concentraciones de equilibrio $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$. Como se indica en la expresión (17.1), en esta disolución $[H_3O^+] = K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ M.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{\cancel{[CH_3COOH]}}{\cancel{[CH_3COO^-]}} = 1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{M} \qquad \textbf{(17.1)}$$

Como resultado, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log K_a = -\log 1{,}8 \times 10^{-5} = 4{,}74$.



▶ FIGURA 17.4
El agua pura no tiene capacidad reguladora.
El indicador azul de bromotimol es azul a pH > 7, verde a pH = 7, y amarillo a pH < 7. El agua pura tiene pH = 7,0. La adición de 0,001 mol de H_3O^+ (1,00 mL de HCl 1 M) a 1,00 L de agua produce $[H_3O^+] = 0{,}001$ M y pH = 3,0. La adición de 0,001 mol de OH^- (40 mg de NaOH) a 1,00 L de agua produce $[OH^-] = 0{,}001$ M y pH = 11,0.

Ahora imagine que añadimos una *pequeña* cantidad de un ácido fuerte a esta disolución reguladora. Se produce una reacción en la que una *pequeña* cantidad de la base CH_3COO^- se convierte en su ácido conjugado CH_3COOH.

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Después de la neutralización del H_3O^+ añadido, encontramos que en la expresión (17.1), $[CH_3COOH]$ ha aumentado *ligeramente* y $[CH_3COO^-]$ ha disminuído *ligeramente*. La razón $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ es solo *ligeramente* mayor que 1, y $[H_3O^+]$ no ha cambiado prácticamente. La disolución reguladora no ha experimentado un cambio de pH después de la adición de un pequeña cantidad de ácido; el pH se mantiene próximo al valor original 4,74.

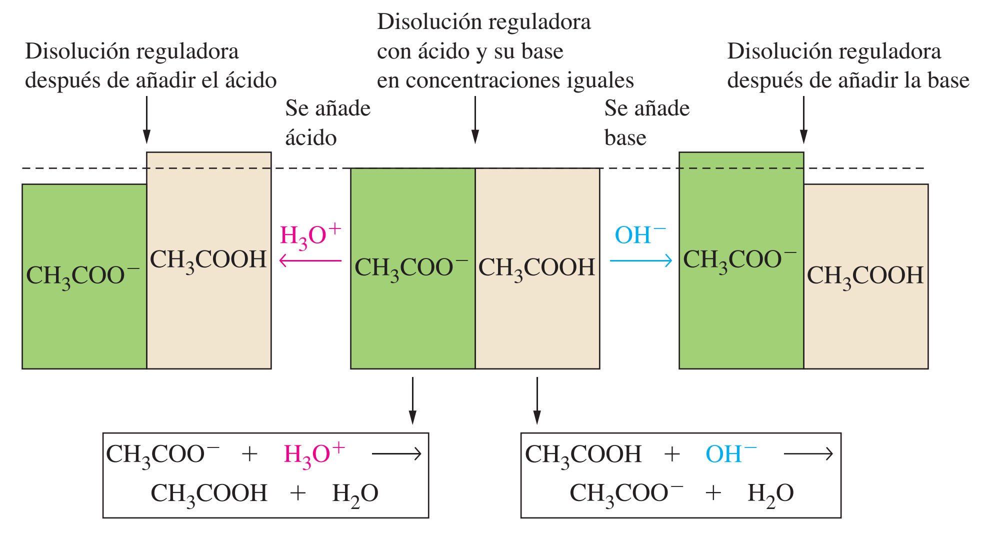
A continuación, imagine que se añade una *pequeña* cantidad de una base fuerte a la disolución reguladora original con $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$. Se produce una reacción en la que una *pequeña* cantidad del ácido débil CH_3COOH se convierte en su base conjugada CH_3COO^-.

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Ahora encontramos que $[CH_3COO^-]$ ha aumentado *ligeramente* y $[CH_3COOH]$ ha disminuido *ligeramente*. La razón $[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ es solo *ligeramente* menor que 1, y de nuevo $[H_3O^+]$ no ha cambiado prácticamente. La disolución reguladora no ha experimentado un cambio de pH después de la adición de una pequeña cantidad de una base; de nuevo el pH se mantiene próximo al valor original 4,74. La variación de la concentración del ácido débil y su base conjugada se representan en la Figura 17.5.

Más adelante, en esta sección, se concretará más lo que significa *pequeñas* adiciones de ácido o base y *ligeros* cambios en la concentración de los componentes de la disolución reguladora y del pH. Descubriremos también que una disolución reguladora ácido acético/acetato de sodio es buena para mantener el pH casi constante solo en el intervalo de aproximadamente 2 unidades de pH respecto a un valor centrado a un $pH = pK_a = 4{,}74$. Para preparar una disolución reguladora que mantenga un pH casi constante fuera de este intervalo, debemos utilizar componentes reguladores distintos como se sugiere en el Ejemplo 17.3.

Normalmente es necesario calcular el pH de una disolución reguladora. Como mínimo, se necesita utilizar la expresión de la constante de disociación de un ácido débil o base débil. También puede ser necesaria la estequiometría de la disolución.



▲ FIGURA 17.5
Cómo funciona una disolución reguladora
El ion acetato, la base conjugada del ácido acético, actúa como depósito de protones cuando se añade un ácido fuerte. De esta manera, la razón [base conjugada]/[ácido] se mantiene aproximadamente constante, así se produce un cambio mínimo en el pH. De forma similar, el ácido acético actúa como dador de protones cuando se añade una base fuerte, manteniendo la razón [base conjugada]/[ácido] aproximadamente constante y minimizando el cambio de pH.

EJEMPLO 17.3 Comprobación de las propiedades reguladoras de una disolución

Demuestre que una disolución de NH_3-NH_4Cl es una disolución reguladora. ¿En qué intervalo de pH espera que sea eficaz?

Planteamiento

Para demostrar que una disolución tiene propiedades reguladoras, primero identifique un componente de la disolución que neutralice los ácidos y otro que neutralice las bases.

Resolución

En este ejemplo, estos componentes son NH_3 y NH_4^+, respectivamente.

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$
$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

Sabemos que, en *todas* las disoluciones acuosas que contienen NH_3 y NH_4^+

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{y}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Si una disolución tiene concentraciones aproximadamente iguales de NH_3 y NH_4^+, entonces, $[OH^-] \approx 1{,}8 \times 10^{-5}$ M; pOH ≈ 4,74 y pH ≈ 9,26. Las disoluciones amoníaco/cloruro de amonio son disoluciones reguladoras *básicas* que son eficaces en el intervalo aproximado de pH de 8 a 10.

Conclusión

Como se verá pronto, no todas las disoluciones reguladoras NH_3-NH_4Cl serán tampones eficaces. Los mejores tampones tienen valores grandes para $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$, con $[NH_3] \approx [NH_4^+]$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Justifique que una mezcla de un ácido fuerte (como el HCl) y una sal de un ácido débil (como el $NaCH_3COO$) puede ser una disolución reguladora. (*Sugerencia:* ¿cuál es la reacción que produce CH_3COOH?).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Justifique que una mezcla de NH_3 y HCl puede ser una disolución reguladora.

En el Ejemplo 17.4, primero determinamos las concentraciones estequiométricas de los componentes de la disolución reguladora. Después realizamos el cálculo del equilibrio de la misma manera que en los Ejemplos 17.1 y 17.2.

EJEMPLO 17.4 Cálculo del pH de una disolución reguladora

¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 25,5 g de $NaCH_3COO$ en un volumen suficiente de CH_3COOH 0,550 M para obtener 500,0 mL de disolución?

Planteamiento

Este ejemplo es muy parecido al Ejemplo 17.2. La diferencia es que necesitamos calcular la molaridad del ion acetato antes de resolver el apartado del equilibrio.

Resolución

La molaridad del CH_3COO^- correspondiente a 25,5 g de $NaCH_3COO$ en 500,0 mL de disolución se calcula como se muestra a continuación.

$$\text{cantidad de } CH_3COO^- = 25{,}5 \text{ g } NaCH_3COO \times \frac{1 \text{ mol } NaCH_3COO}{82{,}04 \text{ g } NaCH_3COO}$$
$$\times \frac{1 \text{ mol } CH_3COO^-}{1 \text{ mol } NaCH_3COO}$$
$$= 0{,}311 \text{ mol } CH_3COO^-$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{0{,}311 \text{ mol } CH_3COO^-}{0{,}500 \text{ L}} = 0{,}622 \text{ M } CH_3COO^-$$

Cálculo del equilibrio:

	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
concentración inicial:							
ácido débil:	0,550 M				—		—
sal:	—				—		0,622 M
cambios:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
concentración equil:	$(0{,}550 - x)$ M				$+x$ M		$(0{,}622 + x)$ M

Como de costumbre, vamos a suponer que x es muy pequeño, de forma que $0{,}550 - x \approx 0{,}550$ y $0{,}622 + x \approx 0{,}622$ Demostraremos que esta simplificación es válida.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0{,}622)}{0{,}550} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = \frac{0{,}550}{0{,}622} \times 1{,}8 \times 10^{-5} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(1{,}6 \times 10^{-5}) = 4{,}80$$

Observe que $x = 1{,}6 \times 10^{-5}$ es solo el 0,003 por ciento de 0,550, y por tanto la simplificación de que x es pequeño estaba justificada.

Conclusión

Hemos visto que pH = pK_a = 4,74 cuando el ácido acético y el ion acetato están presentes en concentraciones iguales. Aquí la concentración de la *base* conjugada (ion acetato) es mayor que la del ácido acético. La disolución debe ser algo más básica (menos ácida) que la de pH = 4,74. Un pH de 4,80 es una respuesta razonable.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 23,1 g de NaHCOO en un volumen suficiente de HCOOH 0,432 M para obtener 500,0 mL de la disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En un manual de datos se encuentra que para preparar una determinada disolución reguladora se mezclan 63,0 mL de CH_3COOH 0,200 M con 37,0 mL de $NaCH_3COO$ 0,200 M. ¿Cuál es el pH de esta disolución reguladora?

Un punto importante que merece atención especial en el Ejemplo 17.4 es que si una disolución reguladora es eficaz, las simplificaciones $(c - x) \approx c$ y $(c + x) \approx c$ siempre serán válidas (c representa la parte numérica de una expresión de la molaridad). Es decir, las concentraciones de *equilibrio* de los componentes de la disolución reguladora serán casi las mismas que sus concentraciones *estequiométricas.* Como resultado de ello, en el Ejemplo 17.4, podríamos haber utilizado las concentraciones estequiométricas de los componentes de la disolución en la expresión

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+](0{,}622)}{0{,}550} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

sin utilizar la tabla ICE. Este procedimiento puede generalizarse mediante la ecuación específica que se introduce a continuación.

RECUERDE

que la concentración estequiométrica se basa en la cantidad de soluto disuelto.

Una ecuación para las disoluciones reguladoras: ecuación de Henderson-Hasselbalch

Aunque podemos seguir utilizando el formato indicado en el Ejemplo 17.4 para las disoluciones reguladoras, suele ser útil describir una disolución reguladora mediante una ecuación conocida como **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Por ejemplo, los bioquímicos y los biólogos moleculares utilizan con frecuencia esta ecuación. Para deducir esta expresión de la constante de disociación, vamos a considerar una mezcla de un ácido débil hipotético, HA (como el CH_3COOH), y su sal, NaA (como el Na CH_3COO). Comenzamos con las expresiones conocidas

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

y reordenamos el lado derecho de la expresión de K_a para obtener

$$K_a = [H_3O^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

A continuación tomamos el *logaritmo cambiado de signo* de cada miembro de esta ecuación.

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ahora, recordando que pH = $-\log[H_3O^+]$ y que $pK_a = -\log K_a$, obtenemos

$$pK_a = pH - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Después, reordenamos la ecuación para obtener el pH.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Si tenemos en cuenta que A^- es la base conjugada del ácido débil HA, podemos escribir la ecuación más general (17.2), la ecuación de Henderson-Hasselbach.

▶ Cuando [base conjugada] = [ácido], entoces pH = pK_a. Cuando realizamos las valoraciones , se elige un indicador para cambiar el color al pH = pK_a del indicador.

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad \textbf{(17.2)}$$

RECUERDE

que la ecuación de Henderson-Hasselbalch es muy útil pero probablemente no se sepa de memoria. Es fácil obtener los términos ácido y base conjugada. Es muy importante comprender los principios que conducen a esta ecuación, evitando los errores de utilizar incorrectamente la ecuación o cuando no es válida.

Para aplicar esta ecuación a una disolución reguladora ácido acético/acetato de sodio, podemos utilizar pK_a del CH_3COOH y estas concentraciones: $[CH_3COOH]$ para [ácido] y $[CH_3COO^-]$ para [base conjugada]. Para aplicar la ecuación a una disolución reguladora amoníaco/cloruro de amonio, utilizamos pK_a del NH_4^+ y estas concentraciones: $[NH_4^+]$ para [ácido] y $[NH_3]$ para [base conjugada].

La Ecuación (17.2) es útil únicamente cuando podemos sustituir las concentraciones de equilibrio por las concentraciones estequiométricas o iniciales, para dar

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]_{\text{inicial}}}{[\text{ácido}]_{\text{inicial}}}$$

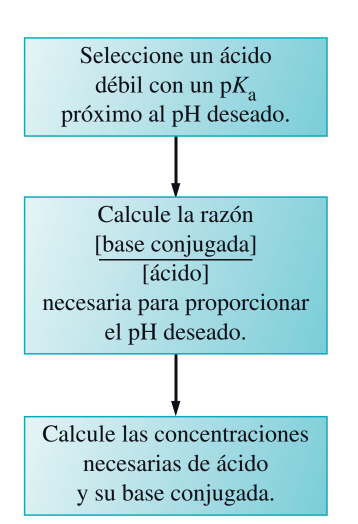
evitando así la utilización de la tabla ICE. Sin embargo, esta restricción conlleva limitaciones importantes en la validez de la ecuación. Más tarde veremos que también hay condiciones que deben cumplirse para que una mezcla sea una disolución reguladora efectiva. Aunque las siguientes reglas pueden ser excesivamente restrictivas en algunos casos, un método razonable para asegurarse de la eficacia reguladora y de la validez de la Ecuación (17.2), es comprobar que

1. La razón [base conjugada]/[ácido] está dentro de los límites

$$0{,}10 < \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} < 10 \quad \textbf{(17.3)}$$

2. La molaridad de ambos componentes de la disolución reguladora supera el valor de K_a al menos en un factor de 100.

Visto de otra manera, la Ecuación (17.2) es correcta solo para aquellos casos en los que la hipótesis $c - x \approx c$ es válida. Si se necesita una ecuación de segundo grado para resolver la expresión de la constante de equilibrio, la Ecuación (17.2) probablemente fallará.



▲ Un procedimiento a seguir para preparar una disolución reguladora al pH deseado.

Preparación de disoluciones reguladoras

Suponga que necesitamos una disolución reguladora con pH = 5,09. La Ecuación (17.2) plantea dos alternativas. Una es encontrar un ácido débil, HA, que tenga $pK_a = 5{,}09$ y preparar una disolución con la misma molaridad para el ácido y su sal.

$$pH = pK_a + \log\frac{\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}} = 5{,}09 + \log 1 = 5{,}09$$

Aunque esta alternativa es sencilla conceptualmente, en general, no es práctica. Probablemente, no encontraremos inmediatamente disponible un ácido débil soluble en agua con exactamente $pK_a = 5{,}09$. La segunda alternativa, resumida al margen, es utilizar un ácido débil corriente y barato como el ácido acético, CH_3COOH ($pK_a = 4{,}74$), y determinar una razón apropiada $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ para obtener un pH de 5,09. El Ejemplo 17.5 demuestra esta segunda alternativa.

EJEMPLO 17.5 Preparación de una disolución reguladora de un determinado pH

¿Qué masa de $NaCH_3COO$ debe disolverse en 0,300 L de CH_3COOH 0,25 M para obtener una disolución de pH = 5,09? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene constante en 0,300 L).

Planteamiento

El equilibrio entre los componentes de la disolución reguladora se expresa mediante la ecuación

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

y la expresión de la constante de disociación para el ácido acético.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Cada uno de los tres términos que aparecen en la expresión de la K_a debe ser una concentración de equilibrio. La $[H_3O^+]$ correspondiente a un pH de 5,09 es la concentración de equilibrio. Para la $[CH_3COOH]$ supondremos que la concentración de equilibrio es igual a la concentración inicial o estequiométrica. El valor de $[CH_3COO^-]$ que calculamos con la expresión de K_a es la concentración de equilibrio, y suponemos que es también la misma que la concentración estequiométrica. Así, suponemos que ni la disociación del CH_3COOH para formar CH_3COO^- ni la hidrólisis del CH_3COO^- para formar CH_3COOH se producen con suficiente extensión como para que haya una gran diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio de los componentes de la disolución reguladora. Estos supuestos funcionan bien si se cumplen las condiciones establecidas en la Expresión (17.3).

Resolución

Los términos de concentración importantes son

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5{,}09} = 8{,}1 \times 10^{-6}\ M$$
$$[CH_3COOH] = 0{,}25\ M$$
$$[CH_3COO^-] = ?$$

La concentración de ion acetato necesaria en la disolución reguladora es

$$[CH_3COO^-] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \times \frac{0{,}25}{8{,}1 \times 10^{-6}} = 0{,}56\ M$$

Completamos el cálculo de la masa de acetato de sodio con algunos conceptos conocidos de la estequiometría de la disolución.

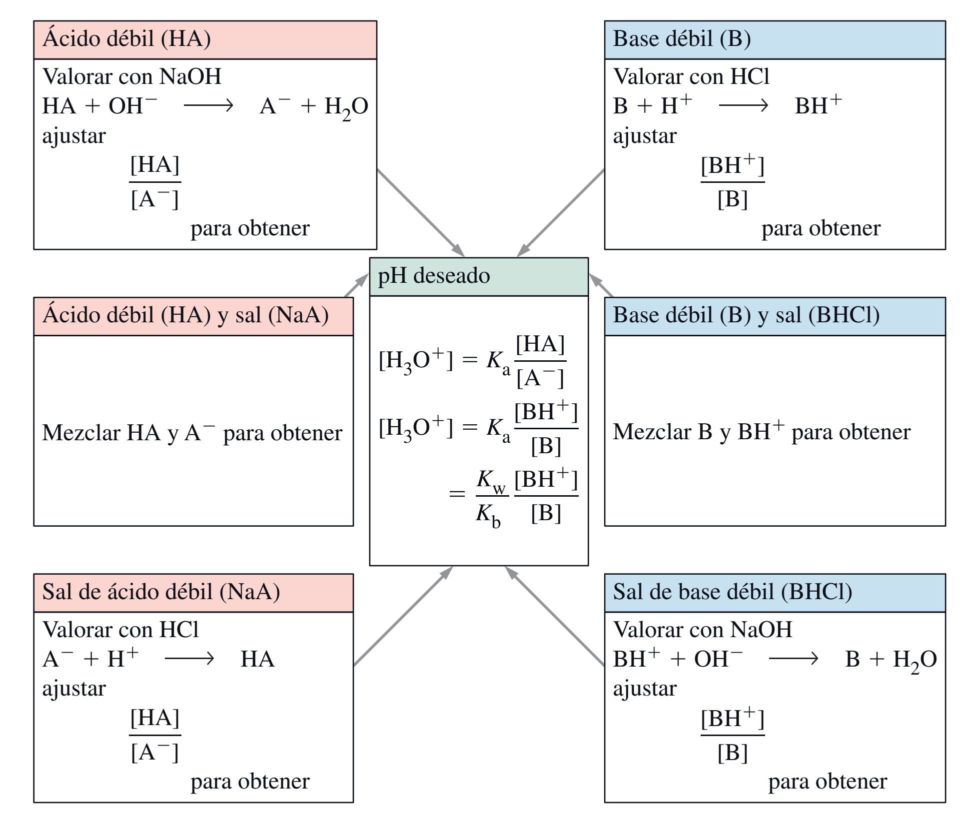
$$\text{masa} = 0{,}300\ L \times \frac{0{,}56\ \text{mol}\ CH_3COO^-}{1\ L} \times \frac{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO}{1\ \text{mol}\ CH_3COO^-}$$
$$\times \frac{82{,}0\ g\ NaCH_3COO}{1\ \text{mol}\ NaCH_3COO} = 14\ g\ NaCH_3COO$$

Conclusión

Comprobamos la respuesta introduciendo las concentraciones de ion acetato y de ácido acético, desde el principio con el pK_a del ácido acético, en la Ecuación (17.2) para obtener pH = 5,09. El método descrito en el Ejemplo 17.5 es un procedimiento para obtener una disolución reguladora. Otro método implica la adición de una cantidad adecuada de base fuerte (p. ej., 0,052 mol de NaOH) hasta 0,300 L de $CH_3COOH(aq)$ 0,025 M.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ deben disolverse en 0,500 mL de NH_3 0,35 M para obtener una disolución con pH = 9,00? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene en 0,500 L.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: En el Ejemplo práctico 17.3A se estableció que una mezcla adecuada de un ácido fuerte y una sal de un ácido débil es una disolución reguladora. Demuestre que una disolución formada por 33,05 g de $NaCH_3COO \cdot 3H_2O(s)$ en 300 mL de HCl 0,250 M debería tener pH ≈ 5,1.

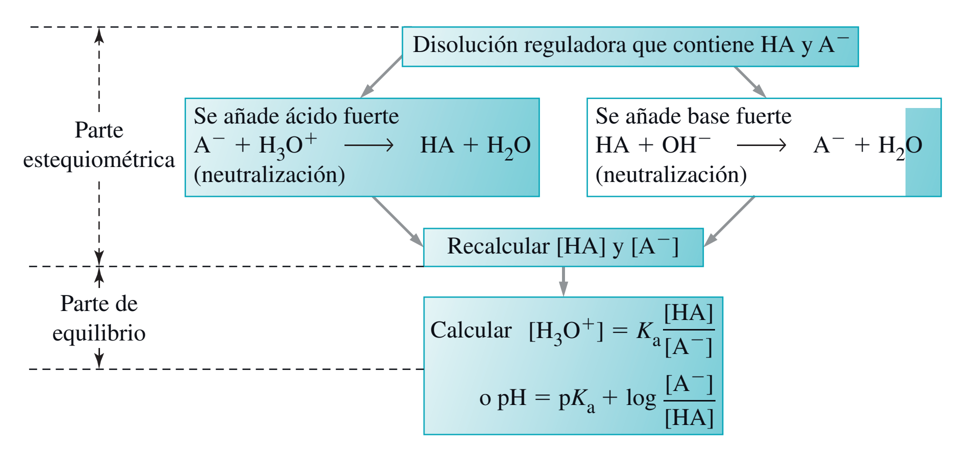


▲ FIGURA 17.6
Seis métodos de preparación de disoluciones reguladoras
Dependiendo del intervalo de pH necesario y del tipo de experimento en el que va a utilizarse la disolución reguladora, esta disolución puede prepararse con un ácido débil o una base débil.

En el Ejemplo 17.5 se obtuvo la razón deseada para $[CH_3OO^-]/[CH_3COOH]$ añadiendo 14 g de acetato de sodio a la disolución de CH_3COOH 0,25 M previamente preparada. Este es el método habitual de preparación de una disolución reguladora. También hay otros métodos que a veces son útiles. Se podría añadir suficiente NaOH(aq) a CH_3COOH(aq) para neutralizar parcialmente el ácido, *formándose* CH_3COO^- como producto. Otro método, es añadir suficiente $NaCH_3COO$(s) a HCl(aq) para neutralizar todo el HCl, formándose algo de CH_3COO^- en exceso. Como vimos en el Capítulo 16, las aminas son bases débiles, de manera que una mezcla de una amina y su ácido conjugado en disolución acuosa es una disolución reguladora. Las disoluciones reguladoras formadas por aminas pueden prepararse de forma análoga a las de ácidos débiles. En la Figura 17.6 se muestra un esquema con los diferentes métodos para preparar disoluciones reguladoras.

Cálculo de las variaciones de pH en las disoluciones reguladoras

Para calcular la variación de pH que se produce al añadir una pequeña cantidad de ácido o base fuerte a una disolución reguladora, primero debemos utilizar los principios de *estequiometría.* Así se establece la cantidad del componente de la disolución que se consume y la cantidad del otro componente que se forma. Después, pueden utilizarse las nuevas concentraciones de ácido débil (o base débil) y su sal para calcular el pH de la disolución reguladora. Resumiendo, este problema se resolverá en dos etapas. Primero, se considera que la reacción de neutralización se produce de forma *completa* y se determinan las nuevas concentraciones estequiométricas. Después, esas nuevas concentraciones estequiométricas se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio para obtener $[H_3O^+]$ y después calcular el pH. En el Ejemplo 17.6 se aplica este método y el resultado se ilustra en la Figura 17.7.



▲ FIGURA 17.7
Cálculo del nuevo pH de una disolución reguladora después de añadir el ácido fuerte o la base fuerte
Se indican las partes estequiométrica y de equilibrio del cálculo. Este esquema puede aplicarse también al par base-ácido conjugado BH^+/B, donde B es una base.

EJEMPLO 17.6 Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora

¿Cuál es el efecto sobre el pH cuando se añaden **(a)** 0,0060 mol de HCl y **(b)** 0,0060 mol de NaOH a 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en CH_3COOH y 0,560 M en $NaCH_3COO$?

Planteamiento

En los apartados (a) y (b) prácticamente se completan los mismos cálculos. Debemos darnos cuenta de que estamos añadiendo un ácido fuerte o una base fuerte a la disolución reguladora. Para investigar este efecto realizamos un cálculo estequiométrico, seguido de un cálculo del equilibrio. El cálculo estequiométrico es necesario para el informe de la neutralización de la base o del ácido componentes de la disolución reguladora.

Resolución

Para analizar el efecto de la adición de (a) un ácido o (b) una base sobre el pH de una disolución reguladora, el valor de referencia es el pH de la disolución reguladora original. Debido a que las concentraciones iniciales (o estequiométricas) de CH_3COOH y CH_3COO^- son grandes y no demasiado diferentes, el pH inicial de la disolución reguladora puede obtenerse sustituyendo las concentraciones iniciales en la Ecuación (17.2) (*véase* el tratamiento incluido a continuación de la Ecuación (17.2).

$$pH = pK_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= 4{,}74 + \log\frac{0{,}560}{0{,}250} = 4{,}74 + 0{,}35 = 5{,}09$$

(a) Cálculo estequiométrico: Todas las cantidades de sustancia se calculan en moles, y se supone que la neutralización es completa. Fundamentalmente es un cálculo de reactivo limitante, pero quizás más sencillo que muchos de los del Capítulo 4. Para neutralizar el H_3O^+ añadido, 0,0060 mol de CH_3COO^- se convierten en 0,0060 mol de CH_3COOH.

	CH_3COO^-	+ H_3O^+	$\longrightarrow$ CH_3COOH	+ H_2O
disolución reguladora original:	$\underbrace{0{,}300\ L \times 0{,}560\ M}$ 0,168 mol		$\underbrace{0{,}300\ L \times 0{,}250\ M}$ 0,0750 mol	
adición:		0,0060 mol		
cambios:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
disolución reguladora final:				
cantidad:	0,162 mol	≈ 0	0,0810 mol	
concentración:	$\underbrace{0{,}162\ mol/0{,}300\ L}$ 0,540 M	≈ 0	$\underbrace{0{,}0810\ mol/0{,}300\ L}$ 0,270 M	

(continúa)

Cálculo del equilibrio: Puede calcularse el pH con la Ecuación (17.2), utilizando las nuevas concentraciones de equilibrio.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$
$$= 4{,}74 + \log\frac{0{,}540}{0{,}270} = 4{,}74 + 0{,}30 = 5{,}04$$

(b) Cálculo estequiométrico: al neutralizar el OH^- añadido, 0,0060 mol de CH_3COOH se convierten en 0,0060 mol de CH_3COO^-. El cálculo de las nuevas concentraciones estequiométricas se muestra en la última línea de la siguiente tabla.

	CH_3COOH	+ OH^-	⟶ CH_3COO^-	+ H_2O
disolución reguladora original:	$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}250\text{ M}}_{0{,}0750\text{ mol}}$		$\underbrace{0{,}300\text{ L} \times 0{,}560\text{ M}}_{0{,}168\text{ mol}}$	
adición:		0,0060 mol		
cambios:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
disolución reguladora final:				
cantidad:	0,0690 mol	≈0	0,174 mol	
concentración:	$\underbrace{0{,}0690\text{ mol}/0{,}300\text{ L}}_{0{,}230\text{ M}}$	≈0	$\underbrace{0{,}174\text{ mol}/0{,}300\text{ L}}_{0{,}580\text{ M}}$	

Cálculo del equilibrio: este es el mismo tipo de cálculo que el del apartado (a), pero con concentraciones ligeramente diferentes.

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\frac{0{,}580}{0{,}230} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

Conclusión

La adición de 0,0060 mol de HCl *rebaja* el pH desde 5,09 a 5,04, que es un cambio pequeño de pH. La adición de 0,0060 mol de OH^- *aumenta* el pH desde 5,09 hasta 5,14, otro cambio pequeño. En cambio, si se añaden 0,0060 mol de HCl o 0,0060 mol de NaOH a 0,300 L de agua, el pH cambiaría en más de 5 unidades de pH. El criterio de comprobación más importante en un cálculo de disoluciones reguladoras es que la magnitud del cambio en el pH sea pequeño y que el cambio se produzca en el sentido correcto: *disminución* del pH por adición de un ácido y *aumento* del pH por adición de una base. Los resultados son, por supuesto, razonables.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se ha preparado 1,00 L de una disolución reguladora con concentraciones de 0,350 M en NaHCOO (formiato de sodio) y de 0,550 M en HCOOH (ácido fórmico). **(a)** ¿Cuál es el pH inicial? **(b)** ¿Cuál es el pH después de la adición de 0,0050 mol de HCl(aq)? (Suponga que el volumen se mantiene en 1,00 L).**(c)** ¿Cuál sería el pH después de la adición de 0,0050 mol de NaOH a la disolución reguladora inicial?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos mililitros de HNO_3 6,0 M se deben añadir a 300,0 mL de la disolución reguladora del Ejemplo 17.6 para cambiar el pH desde 5,09 a 5,03?

▶ Las disoluciones reguladoras diluidas y concentradas tendrán el mismo pH, pero como se indicará en la siguiente sección, un volumen dado de una disolución reguladora diluida tendrá una capacidad de regulación menor que el mismo volumen de una disolución reguladora más concentrada.

Quizá ya se ha dado cuenta de una forma de simplificar el cálculo en el Ejemplo 17.6. Como los componentes de la disolución reguladora están siempre presentes en la misma disolución de volumen V, pueden sustituirse directamente los números de moles en la Ecuación (17.2), independientemente del valor de V. Así, en el Ejemplo 17.6(b),

$$\text{pH} = 4{,}74 + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4{,}74 + \log\frac{0{,}174\ \cancel{\text{mol}/V}}{0{,}0690\ \cancel{\text{mol}/V}} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

Esta expresión es consistente también con la observación de que las disoluciones reguladoras se resisten a cambiar el pH con la dilución. Diluir una disolución reguladora significa que aumenta su volumen V por adición de agua. Esta adición produce el mismo cambio en el numerador y denominador de la razón [base conjugada]/[ácido]. Esta razón permanece constante, igual que el pH.

Capacidad reguladora e intervalo de regulación

No es difícil ver que si a la disolución reguladora del Ejemplo 17.6 le añadimos más de 0,0750 mol de OH^-, los 0,0750 mol de CH_3COOH se convierten por completo en 0,0750 mol de CH_3COO^-, y permanece un exceso de OH^-. Entonces la disolución se hace bastante básica.

La **capacidad reguladora** se refiere a la cantidad de ácido o base que una disolución puede neutralizar antes de que su pH cambie apreciablemente. En general, la máxima capacidad reguladora existe cuando las concentraciones de un ácido débil y su base conjugada se mantienen *grandes* y *aproximadamente iguales entre sí.* El **intervalo de regulación** es el intervalo de pH en el que una disolución reguladora neutraliza eficazmente los ácidos y bases añadidos y mantiene un pH prácticamente constante. Como plantea la Ecuación (17.2),

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

cuando la razón [base conjugada]/[ácido] = 1, pH = pK_a. Cuando la razón disminuye a 0,10, el pH *disminuye* en 1 unidad de pH con respecto al pK_a porque log 0,10 = –1. Si la razón aumenta hasta 10, el pH *aumenta* en 1 unidad debido a que log 10 = 1. A efectos prácticos, este intervalo de 2 unidades de pH es el intervalo máximo en el que debe variar el pH de una disolución reguladora. Para las disoluciones reguladoras ácido acético/acetato de sodio el intervalo efectivo de pH es aproximadamente 3,7-5,7; para las disoluciones de amoníaco/cloruro de amonio, el intervalo de pH es aproximadamente 8,3-10,3.

◀ Nuestros ojos pueden apreciar un cambio de color del indicador dentro de un intervalo de alrededor de 2 unidades de pH.

RECUERDE

que como regla general, las cantidades de los componentes de una disolución reguladora deben ser al menos diez veces mayores que la cantidad de ácido o base que la disolución reguladora tiene que neutralizar.

◀ El intervalo eficaz de una disolución reguladora amoníaco/cloruro de amonio se basa en el pK_a del NH_4^+, 9,26.

Aplicaciones de las disoluciones reguladoras

Un ejemplo importante de un sistema controlado por una disolución reguladora se encuentra en la sangre, que necesita mantenerse a un pH de 7,4. Consideraremos el control del pH de la sangre en el apartado Atención a… al final del capítulo en la página web de «MasteringChemistry». Pero las disoluciones reguladoras tienen también otras aplicaciones importantes.

El estudio de proteínas con frecuencia debe llevarse a cabo en medios con el pH controlado porque las estructuras de las moléculas de proteínas, incluyendo el tamaño y el tipo de cargas eléctricas que llevan, dependen del pH (*véase* la Sección 28.4). Un enzima típico es una proteína capaz de catalizar una reacción bioquímica, de manera que la actividad enzimática está estrechamente unida a la estructura de proteínas y por consiguiente al pH. La mayor parte de los enzimas del cuerpo tienen su máxima actividad entre pH 6 y pH 8. El estudio de la actividad enzimática en el laboratorio requiere generalmente trabajar con sistemas tamponados en este intervalo de pH.

El control del pH con frecuencia es importante en los procesos industriales. Por ejemplo, en la trituración de la cebada, la primera etapa en la fabricación de cerveza, el pH de la disolución debe mantenerse entre 5,0 y 5,2, de forma que las enzimas proteasa y peptidasa puedan hidrolizar las proteínas de la cebada. El inventor de la escala de pH, Søren Sørensen, fue un científico que investigó en una fábrica de cerveza.

En el Capítulo 18 consideraremos la importancia de las disoluciones reguladoras en los procesos de solubilidad/precipitación.

▲ Una experta inspecciona cuidadosamente la temperatura y el pH durante la fabricación de cerveza.

17.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se le propone obtener una disolución reguladora con un valor de pH próximo a 4 que sea la mejor para oponerse a un aumento del pH. Puede seleccionar uno de los siguientes pares ácido-base conjugada: ácido acético-acetato, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$; ion amonio-amoniaco, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$; o ácido benzoico-benzoato, $K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$. Puede mezclarlos en las siguientes proporciones ácido-base conjugada: 1:1, 2:1, o 1:2. ¿Qué combinación debe proporcionar la mejor disolución reguladora?

17.3 Indicadores ácido-base

Un **indicador ácido-base** es una sustancia cuyo color depende del pH de la disolución donde se ha añadido. En este capítulo y en otros anteriores, se ha mostrado la aplicación de los indicadores ácido-base en varias fotografías. El indicador escogido depende preci-

◀ Dos de las disoluciones reguladoras biológicas más importantes son los sistemas reguladores fosfato y bicarbonato. Las proteínas y los nucleótidos funcionan también como disoluciones reguladoras al nivel celular.

samente de la acidez o basicidad de la disolución. En esta sección consideraremos cómo funciona un indicador ácido-base y cómo se selecciona un indicador adecuado para una medida de pH.

El indicador existe en dos formas: (1) un ácido débil, representado simbólicamente por HIn que tiene un determinado color, y (2) su base conjugada, representada por In^- que tiene un color diferente. Cuando se añade precisamente una pequeña cantidad de indicador a una disolución, el indicador no afecta al pH de la disolución. Sin embargo, el equilibrio de disociación del indicador se ve afectado por la $[H_3O^+]$ predominante de la disolución.

$$\underset{\text{Color de la forma ácida}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{Color de la forma básica}}{In^-}$$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, vemos que el *aumento* de $[H_3O^+]$ en la disolución desplaza el equilibrio hacia la izquierda aumentando la proporción de HIn y de ahí el color de la forma ácida. La *disminución* de $[H_3O^+]$ en la disolución desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la proporción de In^- y de ahí el color de la forma básica. El color de la disolución depende de las proporciones relativas del ácido y la base. El pH de la disolución puede relacionarse con estas proporciones relativas y con el pK_a del indicador por medio de una ecuación similar a la Ecuación (17.2).

$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad \textbf{(17.4)}$$

► El «color» ácido de algunos indicadores es incoloro.

En general, si el 90 por ciento o más de un indicador se encuentra en la forma ácida HIn, la disolución tomará el color del ácido. Si el 90 por ciento o más se encuentra en la forma In^-, la disolución toma el color de la base (o anión). Si las concentraciones de HIn y In^- son aproximadamente iguales, el indicador se encuentra en un proceso de cambio de una forma a otra y tiene un color intermedio. El cambio completo de color se produce aproximadamente en un intervalo de *2 unidades de pH*, con $pH = pK_{HIn}$, aproximadamente en el valor medio del intervalo. En la Figura 17.8 se muestran los intervalos de colores y de pH para varios indicadores ácido-base. En la Tabla 17.1 se presenta un resumen de estas ideas y a continuación se muestra su aplicación con un ejemplo.

Azul de bromotimol, $pK_{HIn} = 7,1$

$pH < 6,1$ (amarillo) $\quad$ $pH \approx 7,1$ (verde) $\quad$ $pH > 8,1$ (azul)

Un indicador ácido-base se prepara normalmente como una disolución (en agua, etanol, u otro disolvente). En las valoraciones ácido-base se añaden unas gotas de disolución de indicador a la disolución que se va a valorar. En otras aplicaciones, se impregna papel poroso con una disolución del indicador y se seca. Cuando se introduce este papel en la disolución que se va a valorar, adquiere un color determinado de acuerdo con el pH de la disolución. Este papel se llama normalmente *papel de pH*.

TABLA 17.1 pH y colores de los indicadores ácido-base

Color ácido	Color intermedio	Color básico
$[In^-]/[HIn] < 0,10$	$[In^-]/[HIn] \approx 1$	$[In^-]/[HIn] > 10$
$pH < pK_{HIn} + \log 0,10$	$pH \approx pK_{HIn} + \log 1$	$pH > pK_{HIn} + \log 10$
$pH < pK_{HIn} - 1$	$pH \approx pK_{HIn}$	$pH > pK_{HIn} + 1$

Indicador	pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
Amarillo de alizarina–R	Amarillo | Violeta
Timolftaleína	Incoloro | Azul
Fenolftaleína	Incoloro — Rojo
Azul de timol (intervalo básico)	Amarillo | Azul
Rojo de fenol	Amarillo | Rojo
Azul de bromotimol	Amarillo | Azul
Rojo de clorofenol	Amarillo — Rojo
Rojo de metilo	Rojo | Amarillo
Verde de bromocresol	Amarillo — Azul
Naraja de metilo	Rojo | Amarillo-naranja
Azul de bromofenol	Amarillo — Azul-Violeta
Azul de timol (intervalo ácido)	Rojo — Amarillo
Violeta de metilo	Amarillo — Violeta

(a) 8 9 10

(b) 6 7 8

(c) 0 1 2

▲ FIGURA 17.8
Cambios de pH y de color de algunos indicadores comunes ácido-base
Los indicadores descritos y los valores de pH a los que cambian el color son **(a)** azul de timol (pH 8-10); **(b)** rojo fenol (pH 6-8); **(c)** violeta de metilo (pH 0-2).

17.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

(1) Puesto que un indicador es el mismo un ácido o una base débil, ¿por qué al añadirle a una disolución no altera la naturaleza del equilibrio?

(2) Se parte de unos 10 mL de disolución diluida de NaCl(aq) que contiene un par de gotas del indicador rojo de fenol, ¿qué color tendrá la disolución para cada una de las siguientes situaciones: **(a)** primero se añaden 10 gotas de HCl(aq) 1,0 M a la disolución; **(b)** a continuación se añaden 15 gotas de $NaCH_3COO$(aq) a la disolución **(a)**; **(c)** después se añade una gota de KOH(aq) 1,0 M a la disolución **(b)**; **(d)** se añaden 10 gotas más de KOH(aq) 1,0 M a la disolución **(c)**?

Aplicaciones

Los indicadores ácido-base se aplican en los casos en que solo es necesaria una determinación aproximada del pH. Por ejemplo, se utilizan en el análisis de suelos, para determinar su pH aproximado. Los terrenos normalmente son ácidos en las regiones con muchas lluvias y abundante vegetación, y alcalinos en las regiones más áridas. Sin embargo, el pH puede variar considerablemente con las condiciones locales. Si un terreno es demasiado ácido para un determinado cultivo, su pH se puede aumentar añadiendo cal apagada [$Ca(OH)_2$]. Para disminuir el pH de un terreno, puede añadirse materia orgánica.

Para las piscinas, los agentes clorantes son más efectivos a un pH aproximado de 7,4. A este pH se evita el crecimiento de las algas y se minimiza la corrosión de las tuberías de la piscina. El rojo de fenol (*véase* la Figura 17.8) es el indicador que se utiliza ha-

▲ Comprobación del contenido de cloro y del pH en el agua de una piscina.

bitualmente en el control del agua de las piscinas. Si la cloración se realiza con $Cl_2(g)$, el agua de la piscina se acidifica debido a la reacción del Cl_2 con H_2O: $Cl_2 + 2\ H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + HOCl$. En este caso se utiliza una sustancia básica como el carbonato de sodio para aumentar el pH. Otro agente clorante muy utilizado es el hipoclorito de sodio, NaOCl(aq), que se obtiene mediante la reacción del $Cl_2(g)$ con *exceso* de NaOH(aq): $Cl_2 + 2\ OH^- \longrightarrow Cl^- + OCl^- + H_2O$. El exceso de NaOH aumenta el pH del agua de la piscina. El pH se ajusta añadiendo a la piscina un ácido como el HCl o H_2SO_4.

17.4 Reacciones de neutralización y curvas de valoración

Como vimos en la discusión de la estequiometría de las reacciones de valoración (*véase* la Sección 5.7), el **punto de equivalencia** de una reacción de neutralización es el punto de la reacción en el que se han consumido *tanto* el ácido como la base, es decir en el que *ninguno* de los dos se encuentra en exceso.

En una valoración, la disolución que se neutraliza, por ejemplo la disolución ácida, se coloca en un matraz o vaso de precipitados junto con unas gotas de un indicador ácido-base. La otra disolución utilizada en la valoración, la base, se añade con la bureta, y se denomina **valorante.** El valorante se añade al ácido, primero rápidamente y luego gota a gota hasta el punto de equivalencia (*recuerde* la Figura 5.17). El punto de equivalencia se reconoce por el cambio de color del indicador ácido-base. El punto en el que el indicador cambia de color en una valoración se denomina **punto final** del indicador. El punto final debe coincidir con el punto de equivalencia de la neutralización. Es decir, si el punto final del indicador está cerca del punto de equivalencia de la neutralización, el cambio de color marcado por el punto final, indicará que se ha alcanzado el punto de equivalencia. Este ajuste se puede conseguir eligiendo un indicador cuyo cambio de color se produzca en un intervalo de pH que incluya el pH del punto de equivalencia.

Una **curva de valoración** es un gráfico del pH frente al volumen del valorante, la disolución de la bureta. La mayoría de las curvas de valoración se construyen fácilmente midiendo el pH durante la valoración con un pH-metro y representando los datos con un registro gráfico. En esta sección se insistirá en el cálculo del pH para diferentes puntos de una valoración. Estos cálculos servirán como revisión de algunos aspectos de los equilibrios ácido-base considerados en este capítulo y en el capítulo anterior.

El milimol

En una valoración normal, el volumen de disolución añadido con una bureta es menor de 50 mL (normalmente alrededor de 20-25 mL), y la molaridad de la disolución utilizada para la valoración generalmente es menor de 1 M. Normalmente la cantidad de OH^- (o H_3O^+) añadida con la bureta en una valoración es solo de unas pocas milésimas de mol, por ejemplo, $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol. En los cálculos, con frecuencia es más fácil trabajar con milimoles que con moles. El símbolo de **milimol** es **mmol**, es decir, una milésima de mol, o 10^{-3} mol.

Recuerde que en el Capítulo 4 se definió la molaridad como el número de moles por litro. Podemos deducir una definición alternativa de molaridad convirtiendo los moles a milimoles y los litros a mililitros.

$$\mathrm{M} = \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = \frac{\mathrm{mol}/1000}{\mathrm{L}/1000} = \frac{\mathrm{mmol}}{\mathrm{mL}}$$

Así, la expresión del Capítulo 4: la cantidad de soluto es el producto de la molaridad por el volumen de la disolución (*véase* la página 126) puede expresarse como $\mathrm{mol/L} \times \mathrm{L} = \mathrm{mol}$ o como $\mathrm{mmol/mL} \times \mathrm{mL} = \mathrm{mmol}$.

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Suponga que se colocan 25,00 mL de HCl 0,100 M (un ácido *fuerte*) en un matraz o vaso de precipitados pequeño y después se añade con la bureta NaOh 0,100 M (una base *fuerte*). Podemos calcular el pH de la disolución resultante en diferentes momentos de la valora-

ción y representar esos valores de pH frente al volumen de NaOH añadido. A partir de esta curva de valoración podemos establecer el pH en el punto de equivalencia e elegir un indicador adecuado para la valoración. En el Ejemplo 17.7 se indican algunos cálculos representativos.

EJEMPLO 17.7 Cálculo de los puntos de una curva de valoración: valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

¿Cuál es el pH en cada uno de los siguientes puntos en la valoración de 25,00 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100M?

(a) Antes del comienzo de la adición de NaOH (*pH inicial*).

(b) Después de la adición de 24,00 mL de NaOH 0,100 M (*antes del punto de equivalencia*).

(c) Después de la adición de 25,00 mL de NaOH 0,100 M (*en el punto de equivalencia*).

(d) Después de la adición de 26,0 mL de NaOH 0,100 M (*después del punto de equivalencia*).

Planteamiento

Los apartados (a) a (d) corresponden a cuatro etapas diferentes de la valoración. En el apartado (a) se calcula el pH inicial de la disolución de HCl antes del comienzo de la valoración. En el apartado (b) ha sido neutralizado la mayoría del ácido pero no todo. En el apartado (c) todo el ácido ha sido neutralizado, lo que corresponde al punto de equivalencia. En el apartado (d) se ha traspasado el punto de equivalencia y nos encontramos con una disolución que contiene base fuerte sin reaccionar.

Resolución

Primero vamos a escribir la ecuación de la valoración en las formas iónica y iónica neta.

Forma iónica: $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l)$

Forma iónica neta: $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$

(a) Antes del comienzo de la adición de NaOH solo hay HCl 0,100 M. Esta disolución tiene $[H_3O^+] = 0{,}100$ M y pH = 1,00.

(b) El número de milimoles de H_3O^+ que hay que valorar es

$$25{,}00\text{ mL} \times \frac{0{,}100\text{ mmol } H_3O^+}{1\text{ mL}} = 2{,}50\text{ mmol } H_3O^+$$

El número de milimoles de OH^- presentes en 24,00 mL de NaOH 0,100 M es

$$24{,}00\text{ mL} \times \frac{0{,}100\text{ mmol}}{1\text{ mL}} = 2{,}40\text{ mmol } OH^-$$

Ahora podemos expresar la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización con el esquema habitual.

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2\,H_2O$
presente inicialmente:	2,50 mmol		—		
adición:			2,40 mmol		
cambios:	−2,40 mmol		−2,40 mmol		
después de la reacción:	0,10 mmol		≈0		

En 49,00 mL de disolución (25,00 mL del ácido original + 24,00 mL de la base añadida) quedan 0,10 mmol de H_3O^+.

$$[H_3O^+] = \frac{0{,}10\text{ mmol } H_3O^+}{49{,}00\text{ mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70$$

(c) El punto de equivalencia es el punto en el que el HCl está completamente neutralizado y no hay exceso de NaOH. Como puede verse en la forma iónica de la ecuación de la reacción de neutralización, la disolución en el punto de equivalencia es simplemente NaCl(aq). Como vimos en la Sección 16.7, puesto que ni los iones Na^+ ni los Cl^- se hidrolizan en agua, el pH = 7,00.

(continúa)

(d) Para determinar el pH de la disolución después del punto de equivalencia, podemos volver al esquema del apartado (b), excepto que ahora el ion OH^- se encuentra en exceso. La cantidad de OH^- añadida es $26{,}00\ \text{mL} \times 0{,}100\ \text{mmol/L} = 2{,}60\ \text{mmol}$.

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2\ H_2O$
inicialmente presente:	2,50 mmol		—		
adición:			2,60 mmol		
cambios:	−2,50 mmol		−2,50 mmol		
después de la reacción:	≈0		0,10 mmol		

En 51,00 mL de disolución (25,00 mL del ácido original + 26,00 mL de la base añadida) hay 0,10 mmol de NaOH en exceso. La concentración de OH^- y el pH en esta disolución es

$$[OH^-] = \frac{0{,}10\ \text{mmol OH}^-}{51{,}00\ \text{mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70 \qquad \text{pH} = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

Conclusión

En las valoraciones de ácido fuerte-base fuerte, los cambios de pH son bruscos y tienen lugar principalmente a la derecha antes y a la derecha después del punto de equivalencia. Para una valoración de ácido fuerte-base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es igual a 7.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para la valoración de 25,00 mL de HCl 0,150 M con NaOH 0,250 M, calcule **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH cuando la neutralización se ha completado hasta un 50 por ciento; **(c)** el pH cuando la neutralización se ha completado en un 100 por cien; y **(d)** el pH cuando se ha añadido 1,00 mL de NaOH después del punto de equivalencia.

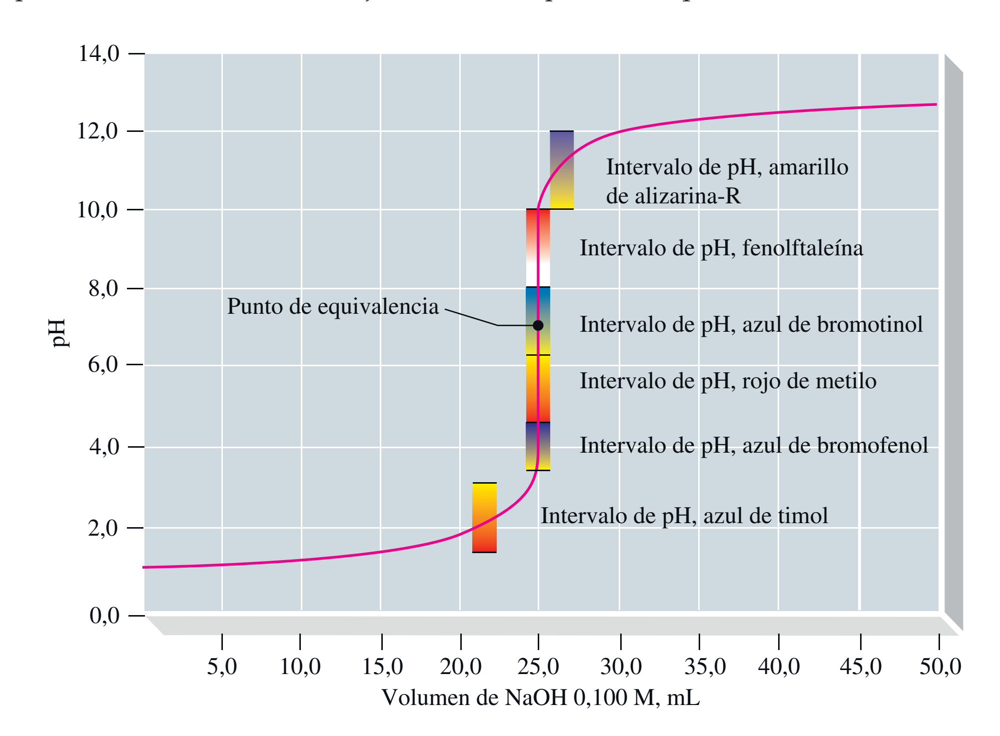
EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la valoración de 50,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,00812 M con HCl 0,0250 M, calcule **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH cuando la neutralización se ha completado hasta un 50 por ciento; **(c)** el pH cuando la neutralización se ha completado en un 100 por cien.

La Figura 17.9 presenta los datos pH-volumen y la curva de valoración para la valoración HCl—NaOH. A partir de esta figura podemos establecer las principales características de la curva de valoración de un *ácido fuerte con una base fuerte.*

- El pH tiene un valor bajo al comienzo de la valoración.
- El pH cambia lentamente hasta justo cerca del punto de equivalencia.

Datos de la valoración

mL NaOH(aq)	pH
0,00	1,00
10,00	1,37
20,00	1,95
22,00	2,19
24,00	2,70
25,00	7,00
26,00	11,30
28,00	11,75
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52



▶ FIGURA 17.9
Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte; 25,00 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100 M
Los indicadores cuyos intervalos de viraje se encuentran en la parte de más pendiente de la curva de valoración son los adecuados para esta valoración. El azul de timol cambia de color demasiado pronto y el amarillo de alizarina, demasiado tarde.

- En el punto de equivalencia, el pH aumenta muy bruscamente, quizás en 6 unidades por la adición de solamente 0.10 mL (2 gotas) de base.
- Después del punto de equivalencia, el pH de nuevo aumenta pero solo ligeramente.
- Cualquier indicador ácido-base cuyo color cambie en el intervalo de pH aproximado entre 4 y 10, es adecuado para esta valoración.

En la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, podemos obtener una curva de valoración prácticamente idéntica a la de la Figura 17.9 representando el pOH frente al volumen de valorante (el ácido fuerte). También podemos hacer una serie de observaciones semejantes a las enunciadas anteriormente sustituyendo el pOH por el pH en cada frase. Alternativamente, si representamos el pOH frente al volumen de valorante, el ácido fuerte, la curva de la valoración se parece a la de la Figura 17.9 invertida de arriba abajo, como se muestra en la Figura 17.10.

▲ FIGURA 17.10
Curva de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Valoración de un ácido débil con una base fuerte

Existen varias diferencias importantes entre la valoración de un ácido débil con una base fuerte y un ácido fuerte con una base fuerte, pero hay una característica *invariable* cuando se comparan las dos valoraciones.

> El volumen de base necesaria para valorar hasta el punto de equivalencia volúmenes iguales de disoluciones de ácidos con la misma molaridad, es independiente de la fuerza del ácido.

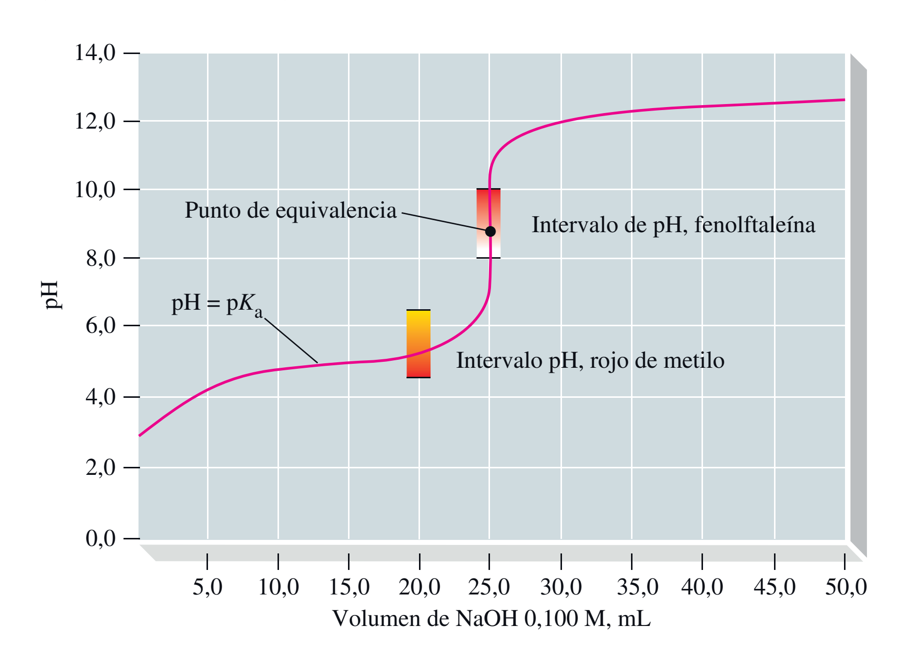
Podemos considerar que la neutralización de un ácido débil como el CH_3COOH implica la transferencia directa de protones desde las moléculas de CH_3COOH a los iones OH^-. En la neutralización de un ácido fuerte la transferencia es desde los iones H_3O^+. En los dos casos el ácido y la base reaccionan de acuerdo con una razón molar 1:1.

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow H_2O + CH_3COO^-$$
$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + H_2O$$

Cuando se trate una valoración de un ácido débil con una base fuerte, dividiremos el cálculo en una parte estequiométrica y una parte de equilibrio para tener en cuenta la disociación parcial del ácido débil. La estrategia del cálculo es análoga a la adoptada cuando consideramos la adición de una base fuerte a una disolución reguladora. En el Ejemplo 17.8 y en la Figura 17.11, se considera la valoración de 25,00 mL de CH_3COOH 0,100 M con NaOH 0,100 M.

Datos de la valoración

mL NaOH(aq)	pH
0,00	2,89
5,00	4,14
10,00	4,57
12,50	4,74
15,00	4,92
20,00	5,35
24,00	6,12
25,00	8,72
26,00	11,30
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52



▶ FIGURA 17.11
Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte; 25,00 mL de CH_3COOH 0,100 M con NaOH 0,100 M
La fenolftaleína es un indicador adecuado para esta valoración, pero el rojo de metilo, no. Cuando se ha neutralizado exactamente la mitad del ácido, $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ y el $pH = pK_a = 4{,}74$.

EJEMPLO 17.8 Cálculo de los puntos de una curva de valoración: valoración de un ácido débil con una base fuerte

¿Cuál es el pH en cada uno de los siguientes puntos de la valoración de 25,00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M con NaOH 0,100 M?

(a) Antes del comienzo de la adición de NaOH (*pH inicial*).
(b) Después de la adición de 10,00 mL de NaOH 0,100M (*antes del punto de equivalencia*).
(c) Después de la adición de 12,50 mL de NaOH 0,100M (*en la mitad de la neutralización*).
(d) Después de la adición de 25,00 mL de NaOH 0,100M (*punto de equivalencia*).
(e) Después de la adición de 26,00 mL de NaOH 0,100M (*después del punto de equivalencia*).

Planteamiento

Las valoraciones entre ácidos débiles y bases fuertes o entre ácidos fuertes y bases débiles presentan cuatro regiones de interés. La primera es el pH inicial, que se calcula de la misma forma que debe calcularse el pH para una disolución de un ácido débil o base débil. La segunda es la región de la disolución reguladora; la tercera es la región de la hidrólisis; y la cuarta está más allá del punto de equivalencia.

Resolución

(a) La concentración inicial $[H_3O^+]$ se obtiene mediante el cálculo del Ejemplo 16.6. $pH = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = 2,89$.
(b) El número de milimoles de CH_3COOH que deben neutralizarse es

$$25,00 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mL}} = 2,50 \text{ mmol } CH_3COOH$$

En este punto de la valoración, el número de milimoles de OH^- añadido es

$$10,00 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mmol } OH^-}{1 \text{ mL}} = 1,00 \text{ mmol } OH^-$$

El volumen total de disolución = 25,00 mL del ácido original + 10,00 mL de la base añadida = 35,00 mL. Introducimos esta información en los lugares adecuados del siguiente esquema.

Cálculo estequiométrico:

	CH_3COOH +	OH^- ⟶	CH_3COO^- +	H_2O
presente inicialmente:	2,50 mmol	—	—	
adición:		1,00 mmol		
cambios:	−1,00 mmol	−1,00 mmol	+1,00 mmol	
después de la reacción:				
mmol:	1,50 mmol		1,00 mmol	
concentraciones:	1,50 mmol/35,00 mL	≈0	1,00 mmol/35,00 mL	
	0,0429 M		0,0286 M	

Cálculo del equilibrio: la forma más directa es reconocer que la disolución de ácido acético-acetato de sodio es una disolución reguladora cuyo pH puede calcularse por la ecuación de Henderson-Hasselbach. Está justificado el uso de esta ecuación por dos razones: (1) la relación: $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH] = 0,0286/0,0429 = 0,667$ (satisface el requisito de estar comprendida entre 0,10 y 10 visto en la página 754), y (2) las CH_3COO^- y CH_3COOH superan a $K_a (1,8 \times 10^{-5})$ en los factores $1,6 \times 10^3$ y $2,4 \times 10^3$, respectivamente (satisfaciendo el requerimiento citado en la página 715, que el factor sea superior a 100). Así,

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = 4,74 + \log\frac{0,0286}{0,0429} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

Aún más sencillo sería sustituir directamente los valores de milimoles de CH_3COO^- y CH_3COOH en la ecuación de Henderson-Hasselbach, sin convertirlos en molaridades. Esto es,

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$= 4,74 + \log\frac{1,00 \cancel{\text{ mmol } V}}{1,50 \cancel{\text{ mmol } V}} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

(c) Cuando se han añadido 12,50 mL de NaOH 0,100 M, se han añadido $12{,}50 \times 0{,}100 = 1{,}25$ mmol OH^-. Como se puede ver en el siguiente esquema, es una cantidad suficiente de base para neutralizar exactamente *la mitad* del ácido.

	CH_3COOH	+	OH^-	$\longrightarrow$	CH_3COO^-	+	H_2O
presente inicialmente:	2,50 mmol		—		—		
adición:			1,25 mmol				
cambios:	−1,25 mmol		−1,25 mmol		+1,25 mmol		
después de la reacción:	1,25 mmol				1,25 mmol		

Aplicando de nuevo la ecuación de Henderson-Hasselbach, se obtiene

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= 4{,}74 + \log\frac{1{,}25\ \cancel{\text{mmol}/V}}{1{,}25\ \cancel{\text{mmol}/V}} = 4{,}74 + \log 1 = 4{,}74$$

(d) La neutralización se completa en el punto de equivalencia y se producen 2,50 mmol de $NaCH_3COO$ en 50,00 mL de disolución, formándose una disolución de $NaCH_3COO$ 0,0500 M. La pregunta ahora es «¿cuál es el pH de una disolución de $NaCH_3COO$ 0,0500 M?» Para responder a esta pregunta es necesario tener en cuenta que el ion CH_3COO^- se hidroliza y el ion Na^+ no se hidroliza. La reacción de hidrólisis y el valor de K_b son

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Con un esquema semejante al utilizado en el cálculo de la hidrólisis del Ejemplo 16.13 (página 726), se obtiene la expresión siguiente, donde $x = [OH^-]$ y $x \ll 0{,}0500$.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x \cdot x}{0{,}0500 - x} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 2{,}8 \times 10^{-11} \qquad x = [OH^-] = 5{,}3 \times 10^{-6}\ \text{M}$$

$$\text{pOH} = -\log(5{,}3 \times 10^{-6}) = 5{,}28$$

$$\text{pH} = 14{,}00 - \text{pOH} = 14{,}00 - 5{,}28 = 8{,}72$$

(e) La cantidad de OH^- añadida es 26,00 mL × 0,100 mmol/mL = 2,60 mmol. El volumen de disolución es 25,00 mL + 26,00 mL = 51,00 mL. Los 2,60 mmol de OH^- neutralizan los 2,50 mmol de ácido disponible, y quedan en *exceso* 0,10 mmol de OH^-. Después del punto de equivalencia, el pH de la disolución está determinada por el exceso de base fuerte.

$$[OH^-] = \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ OH^-}{51{,}00\ \text{mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

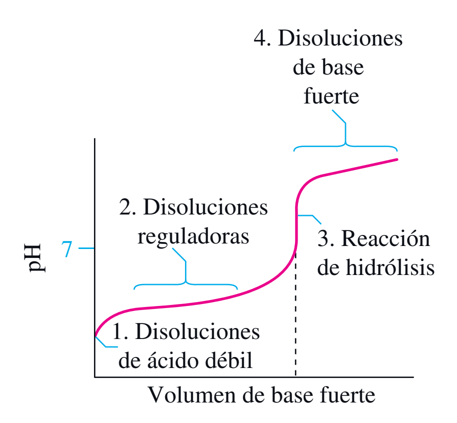
$$\text{pOH} = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70 \qquad \text{pH} = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

Conclusión

En este ejemplo el pH en el punto de equivalencia *no* es 7 como lo fue en el problema de ácido fuerte-base fuerte. Podríamos haber predicho este resultado antes de realizar un cálculo sencillo. En el punto de equivalencia, la principal especie en disolución es el CH_3COO^-, la base conjugada de un ácido débil (CH_3COOH). Recordando que que el conjugado del débil es débil, se llega a la conclusión de que el CH_3COO^- es una base débil y por tanto, el pH en el punto de equivalencia debe ser mayor que 7.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se valora una muestra de 20,00 mL de HF 0,150 M con NaOH 0,250 M. Calcule **(a)** el pH inicial; y el pH cuando se ha neutralizado **(b)** el 25,0 por ciento, **(c)** el 50,0 por ciento, **(d)** el 100,0 por ciento. [*Sugerencia:* ¿cuál es la cantidad inicial de HF, y qué cantidades quedan sin neutralizar en los puntos en cuestión?].

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la valoración de 50,00 mL de NH_3 0,106 M con HCl 0,225 M, calcule **(a)** el pH inicial; y el pH cuando se ha neutralizado **(b)** el 25,0 por ciento; **(c)** el 50,0 por ciento; **(d)** el 100,0 por ciento.



▶ FIGURA 17.12
Construcción de la curva de valoración para un ácido débil con una base fuerte
Los cálculos necesarios para representar este gráfico se ilustran en el Ejemplo 17.8 y se pueden dividir en *cuatro* tipos.
1. pH de un ácido débil puro (pH inicial)
2. pH de una disolución reguladora de un ácido débil y su sal (en un intervalo amplio antes del punto de equivalencia).
3. pH de la disolución de una sal que se hidroliza (punto de equivalencia)
4. pH de la disolución de una base fuerte (en un amplio intervalo después del punto de equivalencia

Estas son las principales características de la curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte (*véase* la Figura 17.11).

- El pH inicial es más alto (menos ácido) que en la valoración de un ácido fuerte. (El ácido débil solo está parcialmente ionizado.)
- Al comienzo de la valoración hay un aumento inicial brusco del pH. (El anión formado en la neutralización del ácido débil es un ion común que reduce la disociación del ácido.)
- En un amplio intervalo de la curva, antes del punto de equivalencia, el pH varía solo de forma leve. (Las disoluciones correspondientes a esta parte de la curva son disoluciones reguladoras.)
- En el punto medio de la neutralización, $[HA] = [A^-]$, y por tanto $pH = pK_a$.
- En el punto de equivalencia el $pH > 7$. (La base conjugada de un ácido débil se hidroliza, produciéndose OH^-.)
- Después del punto de equivalencia la curva de valoración es idéntica a la de un ácido fuerte con una base fuerte. (En esta parte de la valoración el pH viene determinado por completo por la concentración de OH^- sin reaccionar.)
- La parte más pendiente de la curva de valoración cerca del punto de equivalencia corresponde a un intervalo de pH relativamente pequeño (desde aproximadamente pH 7 a pH 10).
- La selección de los indicadores adecuados para la valoración está más limitada que en una valoración ácido fuerte-base fuerte. (No se puede utilizar un indicador cuyo cambio de color se produzca por debajo de pH 7.)

Como se indica en el Ejemplo 17.8 y en la Figura 17.12, los cálculos necesarios para la curva de valoración de un ácido débil-base fuerte son de cuatro tipos diferentes, dependiendo de la parte de la curva de valoración que se describa. Un tipo de valoración que normalmente no puede realizarse de forma correcta es la de un ácido débil con una base débil (o viceversa). La variación del pH al añadir el agente valorante es demasiado pequeña para localizar el punto de equivalencia con un indicador ácido-base.

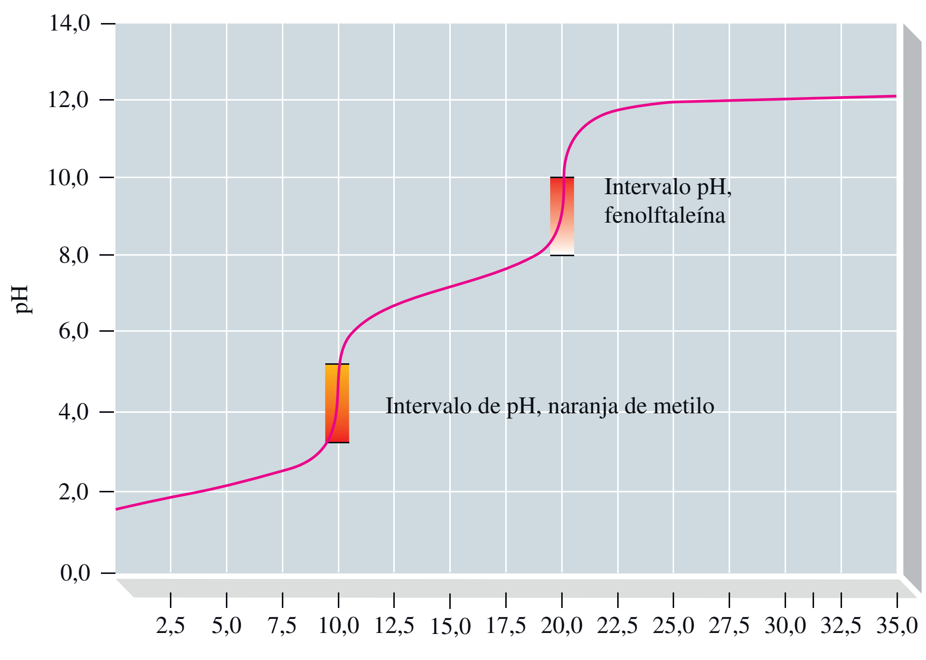
17.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Para aumentar *significativamente* el pH de 1,00 L de HCl(aq) 0,50 M. ¿Cuál de la siguientes cantidades deben añadirse a la disolución y por qué? **(a)** 0,50 mol de CH_3COOH; **(b)** 1,00 mol de NaCl; **(c)** 0,60 mol de $NaCH_3COO$; **(d)** 0,40 mol de NaOH.

▶ Esta neutralización en etapas solo se observa si las sucesivas constantes de disociación (K_{a_1}, K_{a_2}, ...) difieren significativamente de magnitud, por ejemplo en un factor de 10^3 o más. Si esta diferencia es menor, la segunda etapa de neutralización empieza antes de que termine la primera, y así sucesivamente.

Valoración de un ácido poliprótico débil

La evidencia más sorprendente de la disociación por etapas de un ácido es su curva de valoración. Para un ácido poliprótico se espera encontrar un punto de equivalencia separado para cada uno de los hidrógenos ácidos. Así, para el H_3PO_4 se esperan tres puntos de equivalencia cuando se valora con NaOH(aq). En la neutralización del ácido fosfórico con hidróxido de sodio, primero prácticamente todas las moléculas de H_3PO_4 se con-



▲ FIGURA 17.13
Valoración de un ácido débil poliprótico; 10,0 mL de H_3PO_4 0,100 M con NaOH 0,100 M
Se necesita un volumen de 10,0 mL de NaOH 0,100 M para alcanzar el primer punto de equivalencia. Para alcanzar el segundo punto de equivalencia, se necesita un volumen adicional también de 10,0 mL de NaOH 0,100 M. El pH no aumenta bruscamente en la proximidad del tercer punto de equivalencia (30 mL).

vierten en su sal, NaH_2PO_4. Después toda la sal NaH_2PO_4 se convierte en Na_2HPO_4; y finalmente la sal Na_2HPO_4 se convierte en Na_3PO_4.

La valoración de 10,0 mL de H_3PO_4 0,100 M con NaOH 0,100 M se describe en la Figura 17.13. Observe que los dos primeros puntos de equivalencia se encuentran a intervalos iguales en el eje de abcisas, a 10,0 mL y a 20,0 mL. Aunque se espera un tercer punto de equivalencia a 30,0 mL, no se aprecia en esta valoración. El pH de la disolución de Na_3PO_4 que se encuentra muy hidrolizada en el tercer punto de equivalencia, es aproximadamente 13, más alto que el que se alcanza añadiendo al agua una disolución de NaOH 0,100 M. La disolución de Na_3PO_4(aq) es casi tan básica como la de NaOH(aq) utilizada en la valoración (*como veremos* en la Sección 17.5).

Vamos a centrar la atención en algunos detalles de la valoración. Para alcanzar el primer punto de equivalencia se necesita 1 mol de NaOH por cada mol de H_3PO_4. En este primer punto de equivalencia, la disolución es fundamentalmente NaH_2PO_4(aq). Esta disolución es *ácida* porque $K_{a_2} > K_b$ para el $H_2PO_4^-$: la reacción que produce el H_3O^+ predomina sobre la que produce el OH^-.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 6,3 \times 10^{-8}$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_b = 1,4 \times 10^{-12}$$

El pH en el punto de equivalencia se encuentra dentro del intervalo de pH en el que el indicador naranja de metilo cambia color de rojo a naranja.

Se necesita un mol adicional de NaOH para convertir 1 mol de $H_2PO_4^-$ en 1 mol de HPO_4^{2-}. En este segundo punto de equivalencia de la valoración de H_3PO_4, la disolución es *básica* porque $K_b > K_{a_3}$ para el HPO_4^{2-}.

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b = 1,6 \times 10^{-7}$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = 4,2 \times 10^{-13}$$

La fenolftaleína es un indicador adecuado para este punto de equivalencia; su cambio de color es de incoloro a rosa pálido.

17.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dibujar la curva de valoración para la 1,2-etanodiamina, $NH_2CH_2CH_2NH_2$(aq), con HCl(aq) y etiquetar todos los puntos importantes sobre la curva de valoración. Para la 1,2-etanodiamina, $pK_{b_1} = 4{,}08$; $pK_{b_2} = 7{,}15$.

17.5 Disoluciones de sales de ácidos polipróticos

Cuando se trató la neutralización del ácido fosfórico por una base fuerte, encontramos que el primer punto de equivalencia correspondía a una disolución algo *ácida* y el segundo a una disolución moderadamente básica. Justificamos que el tercer punto de equivalencia solo podría alcanzarse en una disolución muy básica. El pH en este tercer punto de equivalencia no es difícil de calcular, corresponde al de Na_3PO_4(aq), y el PO_4^{3-} se puede ionizar (hidrolizar) solo como base.

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_b = K_w/K_{a_3} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

EJEMPLO 17.9 Determinación del pH de una disolución que contiene el anión (A^{n-}) de un ácido poliprótico

El fosfato de sodio, Na_3PO_4, es uno de los componentes de algunas preparaciones que se utilizan para limpiar paredes pintadas antes de volverlas a pintar. ¿Cuál es el pH de una disolución de Na_3PO_4(aq) 0,025 M?

Planteamiento

El PO_4^{3-} es una base débil que reaccionará con el agua para formar HPO_4^{2-} y OH^-, haciendo así la disolución básica. No hay que considerar reacciones adicionales, como la reacción de HPO_4^{2-} y H_2O para dar $H_2PO_4^-$ y OH^-, porque como se indicó en la página 719, la mayoría del OH^- en la disolución procederá de la reacción entre PO_4^{3-} y H_2O. Sin embargo, el valor de K_b para PO_4^{3-} es bastante grande como para que *no* sea posible hacer la aproximación simplificadora de que $0{,}025 - x \approx 0{,}025$.

Resolución

Podemos escribir, de la manera habitual

$$\mathbf{PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_b = 2{,}4 \times 10^{-2}}$$

	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	OH^-
concentración inicial:	0,025 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
concentración equil:	$(0{,}025 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{x \cdot x}{0{,}025 - x} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

La solución de la ecuación de segundo grado $x^2 + 0{,}024x - (0{,}025)(0{,}024) = 0$ es $x = [OH^-] = 0{,}015$ M. Así,

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(0{,}015) = 1{,}82$$
$$pH = 14{,}00 - 1{,}82 = 12{,}18$$

Conclusión

Observe que más de la mitad (alrededor del 61 por ciento) del PO_4^{3-} reacciona. Para resolver este problema se ha supuesto que la mayoría del OH^- en disolución procede de la reacción del PO_4^{3-} con H_2O. Es decir, la reacción posterior del HPO_4^{2-} y H_2O no aporta una cantidad importante de OH^-. ¿Puede comprobarse la validez de esta aproximación? Por supuesto, puede hacerse. Al final de la Sección 17.4, se ha visto que

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b = [H_2PO_4^-][OH^-]/[HPO_4^{2-}] = 1{,}6 \times 10^{-7}$$

Utilizando $[HPO_4^{2-}] \approx [OH^-] \approx 0{,}015$ M (de la expresión anterior), se obtiene $[H_2PO_4^-] \approx 1{,}6 \times 10^{-7}$. La cantidad generada de $H_2PO_4^-$ (y OH^-) a partir de la reacción de HPO_4^{2-} y H_2O es, como de predijo, muy pequeña. Luego, la aproximación es válida.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilizando los datos de la Tabla 16.4, calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2CO_3 1,0 M.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilizando los datos de la Tabla 16.4, calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2SO_3 0,500 M.

Es más difícil calcular los valores del pH del NaH_2PO_4(aq) y Na_2HPO_4(aq) que del Na_3PO_4(aq). Esto se debe a que tanto para el $H_2PO_4^-$ como para el HPO_4^{2-} hay que considerar *simultáneamente* dos equilibrios: la disociación como ácido y la disociación como base (hidrólisis). Para disoluciones suficientemente concentradas (a partir de 0,10 M), los valores del pH resultan ser *independientes* de la concentración de la disolución. A continuación se muestran, en azul, expresiones generales (con los valores de pK_a de la Tabla 16.4) y su aplicación a $H_2PO_4^-$(aq) y HPO_4^{2-}(aq):

para $H_2PO_4^-$: $$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2}(2{,}15 + 7{,}20) = 4{,}68 \quad \textbf{(17.5)}$$

para HPO_4^{2-}: $$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_2} + pK_{a_3}) = \frac{1}{2}(7{,}20 + 12{,}38) = 9{,}79 \quad \textbf{(17.6)}$$

17.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo obtener las Ecuaciones (17.5) y (17.6)?

Este es un lugar adecuado para utilizar el método general de resolución de problemas que se introdujo en la Sección 16.6 (página 721). Considere una disolución de NaH_2PO_4 de molaridad *M*. Las principales concentraciones que debemos considerar son $[Na^+]$, $[H_3O^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ y $[OH^-]$. Dos de estas concentraciones tienen valores muy sencillos: $[Na^+] = M$ y $[OH^-] = K_W/[H_3O^+]$. Además, podemos escribir las siguientes ecuaciones.

(1) *Ionización ácida*: $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ $\quad K_{a_2} = \dfrac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$

(2) *Hidrólisis*: $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$ $\quad K_b = K_w/K_{a_1} = \dfrac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$

(3) *Balance de materia*: la concentración total de las especies que contienen fósforo es la molaridad estequiométrica, *M*. Además, $[Na^+] = M$. Puede escribirse

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = M = [Na^+]$$

(4) *Condición de electroneutralidad*:

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2 \times [HPO_4^{2-}] + 3 \times [PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

La ecuación del balance de materia y la condición de electroneutralidad pueden simplificarse despreciando los términos que implican $[PO_4^{3-}]$ y $[OH^-]$.

Resolución del conjunto de ecuaciones: se empieza sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (4).

$$\begin{aligned}[H_3O^+] &= [H_2PO_4^-] + 2 \times [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4] - [H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}] \\ &= [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]\end{aligned}$$

A continuación, se reordena la ecuación (1) para obtener $[HPO_4^{2-}]$ en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$ y K_{a_2}; después se reordena la ecuación (2) para obtener $[H_3PO_4]$ en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$ y K_{a_1}. A continuación, se sustituyen los resultados en la expresión, $[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$. En este momento se dispone de una ecuación en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$, K_{a_1} y K_{a_2} y de $[PO_4^{3-}]$ y $[OH^-]$. Suponga que $K_{a_1} + [H_2PO_4^-] \approx [H_2PO_4^-]$ y así se puede obtener una ecuación a partir de la que deducir la Ecuación (17.5). Lo que queda de esta obtención y la deducción de la Ecuación (17.6) se deja para que usted las haga (*véase* el Ejercicio 79).

◀ Los valores de K_a y K_b para el $H_2PO_4^-$ (*véase* la página 769) indican que hay una gran tendencia del $H_2PO_4^-$ para actuar como ácido. La disolución será ácida y $[OH^-]$ será menor que 10^{-7} M. Se espera también que $[PO_4^{3-}]$ sea muy pequeña. Para obtener PO_4^{3-}, $H_2PO_4^-$ debe ionizarse dos veces. Sin embargo, debido a que $H_2PO_4^-$ es un ácido débil, solo una pequeña fracción se ionizará a HPO_4^{2-} e incluso una fracción menor se ionizará hasta PO_4^{3-}.

17.6 Resumen de los cálculos de equilibrios ácido-base

En este capítulo y en el capítulo anterior se han considerado diferentes cálculos del equilibrio ácido-base. Cuando hay que enfrentarse a la situación de resolver un nuevo problema, sirve de ayuda relacionar este nuevo problema con un tipo que ya se ha tratado con

anterioridad. Sin embargo, es mejor no depender exclusivamente de la identificación del tipo de problema. Algunos problemas puede que no se ajusten a un tipo determinado. En su lugar, recuerde algunos principios para aplicar independientemente del problema particular, como se indica en las siguientes cuestiones.

1. **¿Cuáles son las posibles especies presentes en disolución y cuáles son sus concentraciones?**
   En una disolución que contiene cantidades semejantes de HCl y CH_3COOH, las únicas especies *iónicas* importantes son H_3O^+ y Cl^-. El HCl es un ácido fuerte completamente ionizado, y el ácido débil $HC_2H_3O_2$ en presencia de un ácido fuerte solo está un poco ionizado debido al efecto del ion común. En una mezcla que contiene cantidades semejantes de dos ácidos *débiles* de fuerza semejante, como el CH_3COOH y HNO_2, ambos ácidos se ionizan parcialmente. Todas estas concentraciones serán significativas: $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$, $[HNO_2]$, $[NO_2^-]$ y $[H_3O^+]$. En una disolución que contiene ácido fosfórico o una sal fosfato (o ambas), podrían estar presentes H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OH^-, H_3O^+ y posiblemente otros cationes. Sin embargo, si la disolución es simplemente $H_3PO_4(aq)$ las únicas especies presentes en concentraciones importantes son las asociadas con la primera disociación: H_3PO_4, H_3O^+ y $H_2PO_4^-$. Por otra parte, si la disolución es de $Na_3PO_4(aq)$ las especies importantes son Na^+, PO_4^{3-}, y los iones asociados con la hidrólisis del PO_4^{3-}, es decir, HPO_4^{2-} y OH^-.

► La temperatura corporal es de 37 °C y a esta temperatura K_w no es igual a $1,0 \times 10^{-14}$. Relaciónelo con el Ejercicio 83 en la página 781.

2. **¿Es posible que se produzcan reacciones entre los componentes de la disolución?, y si es así, ¿cuál es su estequiometría?**
   Si se le pide calcular $[OH^-]$ en una disolución de NaOH 0,10 M y NH_4Cl 0,20 M, antes de responder que $[OH^-] = 0,10$ M, considere si una disolución puede ser *simultáneamente* 0,10 M en OH^- y 0,20 M en NH_4^+. No puede ser así; cualquier solución que contenga los dos iones NH_4^+ y OH^-, también debe contener NH_3. Los iones OH^- y NH_4^+ reaccionan de acuerdo con una razón molar 1:1 hasta que el OH^- se consume casi totalmente:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

   y ahora lo que se debe considerar es la disolución reguladora 0,10 M NH_3-0,10 M NH_4^+.

3. **¿Cuáles son las ecuaciones de equilibrio que se aplican a una situación particular? ¿Cuáles son las más significativas?**
   Una ecuación que se aplica a todos los ácidos y bases en disolución acuosa es $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$. Sin embargo, en muchos cálculos, esta ecuación no es significativa comparada con otras. Una situación en la que *es* significativa es en el cálculo de $[OH^-]$ en una disolución *ácida* o de $[H_3O^+]$ en una disolución *básica*. Después de todo, un ácido no produce OH^- y una base no produce H_3O^+. Otra situación en la que K_w es probablemente significativa es en una disolución con pH próximo a 7.

Con frecuencia encontrará que el equilibrio de disociación con el mayor valor de K es el más significativo, pero este no será siempre el caso. Las cantidades de las diferentes especies en disolución también deben ser consideradas. Cuando se añade una gota de 1,00 M H_3PO_4 ($K_{a_1} = 7,1 \times 10^{-3}$) a 1,00 L de 1,00 L de 0,100 M CH_3COOH ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), la disociación del ácido acético es la más importante al determinar el pH de la disolución. La disolución contiene mucho más ácido acético que ácido fosfórico.

17.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una disolución se obtiene mezclando 200,0 mL de KOH 0,100 M con 100,0 mL de una disolución 0,200 M de CH_3COOH y 0,050 M de HI. *Sin hacer cálculos detallados*, identificar en la disolución final **(a)** todas las especies de soluto presentes, **(b)** las dos especies más abundantes de soluto, y **(c)** las dos especies menos abundantes de soluto.

Resumen

17.1 Efecto del ion común en los equilibrios ácido-base La disociación de un electrolito débil es impedida por la adición de un ion que es el producto de la disociación y se conoce como **efecto del ion común**. Este efecto es una manifestación del principio de Le Châtelier, introducido en el Capítulo 15.

17.2 Disoluciones reguladoras Las disoluciones que oponen resistencia a cambios en el pH bajo la adición de pequeñas cantidades de un ácido o de una base son conocidas como **disoluciones reguladoras** o **tampones**. La cantidad finita de ácido o base que puede neutralizar una disolución reguladora se conoce como **capacidad reguladora**. Mientras que el intervalo de pH en el que la disolución reguladora neutraliza el ácido o la base añadidos se conoce como **intervalo de regulación**. El agua pura no tiene capacidad de regulación (Figura 17.4). La clave para el funcionamiento de una disolución reguladora la presencia de un ácido débil y su base conjugada o bien una base débil y su ácido conjugado. (Figura 17.5). El cálculo del pH de una disolución reguladora puede llevarse a cabo utilizando el método ICE desarrollado en el Capítulo 15 o mediante la aplicación de la **ecuación de Henderson-Hasselbalch** (Expresión 17.2). La determinación del pH de una disolución reguladora después de la adición de un ácido o base fuertes precisa de un cálculo estequiométrico seguido de un cálculo de equilibrio (Figura 17.7).

17.3 Indicadores ácido-base Las sustancias cuyos colores dependen del pH de una disolución son conocidas como **indicadores ácido-base**. Los indicadores ácido-base existen en disolución como un ácido débil (HIn) y su base conjugada (In^-). Cada forma tiene un color diferente y las proporciones de las dos formas determinan el color de la disolución, que a su vez depende del pH de la disolución. El intervalo de pH en el que el indicador ácido-base cambia de color está determinado por el K_a del indicador específico (Figura 17.8).

17.4 Reacciones de neutralización y curvas de valoración Como se describió en el Capítulo 5, la concentración de una disolución ácida o básica de concentración conocida puede determinarse por valoración con una base o ácido de concentración exactamente conocida. En este proceso, se añade mediante una bureta un volumen exactamente medido de disolución de concentración conocida, el **valorante**, sobre una cantidad medida exactamente de la disolución «desconocida» contenida en un vaso de precipitados o un matraz. Normalmente, las cantidades de reactivos en una valoración son del orden de 10^{-3} mol, es decir, **milimoles (mmol)**. Una **curva de valoración** es una gráfica de la propiedad medida de la mezcla de reacción en función del volumen del valorante añadido, el pH de una valoración ácido-base (Figura 17.9). El punto en el que ningún reactivo está en exceso en una valoración se conoce como **punto de equivalencia**. El **punto final** de una valoración ácido-base puede localizarse mediante el cambio de color de un indicador. El indicador debe elegirse de modo que su cambio de color tenga lugar tan cerca de su punto de equivalencia como sea posible. Las curvas de valoración de ácido fuerte-base fuerte (Figuras 17.9 y 17.10) son diferentes de las curvas de valoración de ácido débil-base fuerte (Figura 17.11). Las dos diferencias principales que se observan en el último tipo son una región tampón y una reacción de hidrólisis en el punto de equivalencia. (Figura 17.12).

17.5 Disoluciones de sales de ácidos polipróticos El cálculo del pH en disoluciones que contienen las sales de ácidos polipróticos es difícil de hacer debido al hecho de que tienen lugar dos o más equilibrios simultáneamente. A pesar de todo, para ciertas disoluciones, los cálculos pueden reducirse a una forma sencilla (Expresiones 17.5 y 17.6).

17.6 Resumen de los cálculos de equilibrios ácido-base Como resumen general de los cálculos de equilibrios ácido-base, los factores fundamentales son identificar todas las especies en la disolución, sus concentraciones, las posibles reacciones entre ellas, y la estequiometría y constantes de equilibrio de dichas reacciones.

Ejemplo de recapitulación

La fórmula estructural dibujada a continuación, corresponde al ácido *para*-hidroxibenzoico, un ácido diprótico débil utilizado como conservante alimentario. En la valoración de 25,00 mL de una disolución acuosa de este ácido, se necesitan 16,24 mL de NaOH 0,0200 M para alcanzar el primer punto de equivalencia. El pH medido después de la adición de 8,12 mL de la base es 4,57; después de 16,24 mL, el pH es 7,02. Determine los valores de pK_{a_1} y pK_{a_2} para el ácido *para*-hidroxibenzoico y los valores del pH en los dos puntos de equivalencia de la valoración.

H—O—(C₆H₄)—C(=O)—O—H

Planteamiento

Esta es una valoración de un ácido débil poliprótico con una base fuerte, y la curva de valoración para este problema debe resultar muy parecida a la de la Figura 17.13. En la valoración de un ácido débil con una base fuerte sabemos que en el punto de semineutralización, pH = pK_a, y por tanto pK_{a_1} debe ser el pH a 8,12 mL. Para pK_{a_2}, utilizaremos la Expresión 17.5 ya que en este punto de la valoración tendremos una disolución acuosa de HOC_6H_4COONa, que es una sal de un ácido poliprótico. El pH del primer punto de equivalencia está determinado y para encontrar el pH del segundo punto de equivalencia debemos realizar un cálculo ICE semejante al del Ejemplo 16.13.

Resolución

El volumen de base necesario para alcanzar el primer punto de equivalencia es de 16,24 mL; en este punto el pH = 7,02. Es necesario un volumen de 8,12 mL para neutralizar la mitad del ácido en esta primera etapa de disociación; en este punto, el pH = pK_{a_1}, es decir, pK_{a_1} = 4,57.

En el primer punto de equivalencia, la disolución es de $HOC_6H_4COONa(aq)$ con pH 7,02. Reconociendo esto como la sal obtenida en la neutralización de un ácido poliprótico en su primera disociación, utilizamos la Ecuación (17.5) para resolver pK_{a_2}. Es decir, el pH de una disolución acuosa del ion $HOC_6H_4COO^-$ viene dado por la expresión

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \tfrac{1}{2}(4{,}57 + pK_{a_2}) = 7{,}02$$
$$pK_{a_2} = (2 \times 7{,}02) - 4{,}57 = 9{,}47$$

La determinación del pH en el segundo punto de equivalencia, implica cálculos adicionales. Empezamos observando que, en el segundo punto de equivalencia, la disolución es de $NaOC_6H_4COONa$ y el pH de esta disolución queda establecido por la hidrólisis del ion $^-OC_6H_4COO^-$.

$$^-OC_6H_4COO^- + H_2O \rightleftharpoons HOC_6H_4COO^- + OH^- \qquad K_b = K_w/K_{a_2}$$

Para evaluar K_b, vamos a obtener primero K_{a_2} a partir de pK_{a_2}.

$$pK_{a_2} = -\log K_{a_2} = 9{,}47 \quad y \quad K_{a_2} = 10^{-9{,}47} = 3{,}4 \times 10^{-10}$$
$$K_b = K_w/K_{a_2} = 1{,}0 \times 10^{-14}/3{,}4 \times 10^{-10} = 2{,}9 \times 10^{-5}$$

Podemos obtener el pH de esta disolución, calculando primero $[OH^-]$ y el pOH. Sin embargo, para hacer esto, necesitaremos la molaridad del $NaOC_6H_4COONa(aq)$. Podemos obtener esta molaridad a partir de los datos de la valoración en el primer punto de equivalencia.

$$? \text{ mmol } OH^- = 16{,}24 \text{ mL} \times 0{,}0200 \text{ mmol } OH^-/\text{mL} = 0{,}325 \text{ mmol } OH^-$$
$$? \text{ mmol } HOC_6H_4COOH = 0{,}325 \text{ mmol } OH^- \times 1 \text{ mmol}$$
$$HOC_6H_4COOH/\text{mmol } OH^- = 0{,}325 \text{ mmol } HOC_6H_4COOH$$

La cantidad de $^-OC_6H_4COO^-$ en el segundo punto de equivalencia es la misma que la cantidad de ácido al comienzo de la valoración.

$$0{,}325 \text{ mmol } ^-OC_6H_4COO^-$$

El volumen de disolución en el segundo punto de equivalencia es

$$25{,}00 \text{ mL} + 16{,}24 \text{ mL} + 16{,}24 \text{ mL} = 57{,}48 \text{ mL}$$

Así,

$$[^-OC_6H_4COO^-] = 0{,}325 \text{ mmol } ^-OC_6H_4COO^-/57{,}48 \text{ mL} = 5{,}65 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ahora podemos volver a la ecuación de hidrólisis y a la expresión para K_b, utilizando el método del Ejemplo 16.13.

	$^-OC_6H_4COO^-$	+ H_2O $\rightleftharpoons$	$HOC_6H_4COO^-$	+ OH^-
concentración inicial:	$5{,}65 \times 10^{-3}$ M		—	—
cambios:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
concentración equil:	$(5{,}65 \times 10^{-3} - x)$ M		x M	x M

$$K_b = \frac{x \cdot x}{(5{,}65 \times 10^{-3} - x)} = 2{,}9 \times 10^{-5}$$

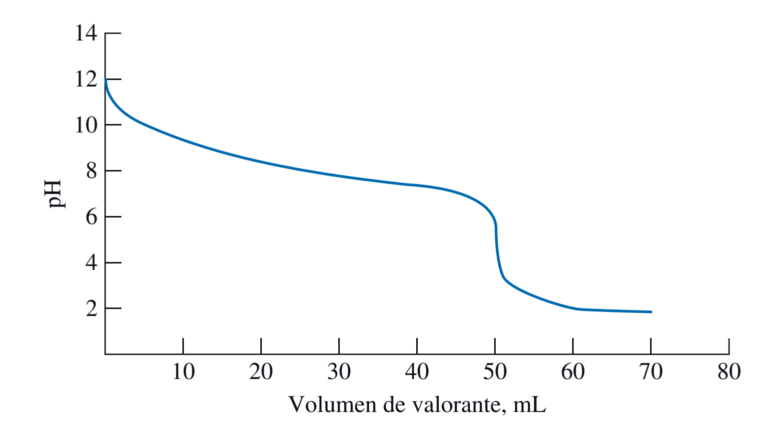
La solución de esta ecuación de segundo grado es $x = [OH^-] = 3{,}9 \times 10^{-4}$, que corresponde a pOH = 3,41 y pH = 10,59.

Conclusión

El ácido poliprótico, ácido *para*-hidroxibenzoico, tiene dos grupos funcionales, uno de ácido carboxílico y uno de grupo fenólico. Cada uno de los grupos tiene un protón ionizable. Consideradas precisamente dos piezas básicas de los datos de valoración, hemos utilizado conceptos de este capítulo y del anterior para determinar los valores de pK_a para ambos grupos ionizables así como del pH en los dos puntos de equivalencia. Como prueba, observe que los valores de pK_a de estos grupos son comparables a los valores para sus compuestos semejantes, ácido acético y fenol (*véase* la Tabla 16.3).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se añaden 7,500 g de un ácido débil HA a suficiente agua destilada para producir 500,0 mL de disolución con pH = 2,716. Esta disolución se valora con NaOH(aq). A la mitad de camino del punto de equivalencia, pH = 4,602. ¿Cuál es el punto de congelación de la disolución?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La siguiente curva de valoración se obtuvo como parte de un experimento de laboratorio de química general para una sustancia desconocida que pesó 0,8 g. El valorante fue una base fuerte 0,2 M o un ácido fuerte 0,2 M. Estimar la masa molar de la sustancia desconocida y su constante de disociación.



Ejercicios

Efecto del ion común

(*Utilice los datos de la Tabla 16.3 cuando sea necesario.*)

1. Para una disolución 0,275 M en CH_3CH_2COOH (ácido propiónico, $K_a = 1,3 \times 10^{-5}$) y 0,0892 M en HI, calcule **(a)** $[H_3O^+]$; **(b)** $[OH^-]$; **(c)** CH_3CH_2COO; **(d)** $[I^-]$.
2. Para una disolución 0,164 M en NH_3 y 0,102 M en NH_4Cl, calcule **(a)** $[OH^-]$; **(b)** $[NH_4^+]$; **(c)** $[Cl^-]$; **(d)** $[H_3O^+]$.
3. Calcule el *cambio* en el pH que resulta de la adición de **(a)** 0,100 mol de $NaNO_2$ a 1,00 L de HNO_2(aq) 0,100 M; **(b)** 0,100 mol de $NaNO_3$ a 1,00 L de HNO_3(aq) 0,100 M. ¿Por qué los cambios no son iguales? Justifique su respuesta.
4. En el Ejemplo 16.8 calculamos el porcentaje de disociación del CH_3COOH en las disoluciones **(a)** 1,0 M; **(b)** 0,10 M y **(c)** 0,010 M CH_3COOH. Calcule de nuevo estos porcentajes de disociación si cada disolución también es 0,10 M en $NaCH_3COO$. Justifique por qué los resultados son diferentes a los del Ejemplo 16.8.
5. Calcule $[H_3O^+]$ en una disolución **(a)** 0,035 M en HCl y 0,075 M en HOCl; **(b)** 0,100 M en $NaNO_2$ y 0,0550 M en HNO_2; **(c)** 0,525 M en HCl y 0,0768 M en $NaCH_3COO$.
6. Calcule $[OH^-]$ en una disolución **(a)** 0,0062 M en $Ba(OH)_2$ y 0,0105 M en $BaCl_2$; **(b)** 0,315 M en $(NH_4)_2SO_4$ y 0,486 M en NH_3; **(c)** 0,196 M en NaOH y 0,264 M en NH_4Cl.

Disoluciones reguladoras

(*Utilice los datos de la Tabla 16.3, cuando sea necesario.*)

7. ¿Cuál es la concentración de ion formiato, $[HCOO^-]$ que debe estar presente en una disolución de HCOOH 0,366 M para obtener una disolución reguladora con pH = 4,06?

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^- \qquad K_a = 1,8 \times 10^{-4}$$

8. ¿Cuál es la concentración de amoníaco, $[NH_3]$, que debe estar presente en una disolución con $[NH_4^+] = 0,732$ M para producir una disolución reguladora con pH = 9,12? Para el NH_3, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

9. Calcule el pH de una disolución reguladora
(a) 0,012 M en C_6H_5COOH ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) y 0,033 M en NaC_6H_5COO;
(b) 0,408 M NH_3 y 0,153 M en NH_4Cl.

10. El ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, se encuentra en la leche ácida. Una disolución que contiene 1,00 g de $NaCH_3CH(OH)COO$ en 100,00 mL de $CH_3CH(OH)COOH$ 0,0500 M tiene pH = 4,11. ¿Cuál es el valor de K_a del ácido láctico?

11. Indique cuáles de las siguientes disoluciones acuosas, son disoluciones reguladoras y justifique su razonamiento. (*Sugerencia:* considere todas las reacciones que se pueden producir entre los componentes de la disolución).
(a) NaCl 0,100 M
(b) NaCl 0,100 M-NH_4Cl 0,100 M
(c) CH_3NH_2 0,100 M-$CH_3NH_3^+Cl^-$ 0,150 M
(d) HCl 0,100 M-$NaNO_2$ 0,050 M
(e) HCl 0,100 M-$NaCH_3COO$ 0,200 M
(f) CH_3COOH 0,100 M-$NaCH_3CH_2COO$ 0,125 M

12. La combinación $H_2PO_4^-$-HPO_4^{2-} influye en el mantenimiento del pH de la sangre.
(a) Escriba las ecuaciones que muestran la capacidad reguladora de una disolución que contiene estos iones.
(b) Compruebe que la mayor capacidad reguladora de esta disolución es a pH = 7,2.
(c) Calcule el pH de una disolución reguladora en la que $[H_2PO_4^-] = 0,050$ M y $[HPO_4^{2-}] = 0,150$ M. (*Sugerencia:* preste atención a la segunda etapa de la disociación del ácido fosfórico.)

13. ¿Cuál es el pH de la disolución que se obtiene al añadir 1,15 mg de clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) a 3,18 L de anilina, ($C_6H_5NH_2$) 0,105 M? (*Sugerencia*: compruebe cualquier simplificación introducida.)

14. ¿Cuál es el pH de una disolución que se prepara disolviendo 8,50 g de clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) en 750 mL de anilina ($C_6H_5NH_2$) 0,215 M? ¿Sería ésta una disolución reguladora eficaz? Justifique la respuesta.

15. Se desea preparar una disolución reguladora con pH = 9,45.
(a) ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ se deben añadir a 425 mL de NH_3 0,258 M para conseguirlo? Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.
(b) ¿Qué componente de la disolución reguladora y en qué masa, expresada en gramos, debe añadirse a 0,100 L de la disolución del apartado (a) para que su pH cambie a 9,30? Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.

16. Se prepara una disolución reguladora disolviendo 2,00 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH, y 2,00 g de benzoato de sodio, NaC_6H_5COO, en 750,0 mL de agua.
(a) ¿Cuál es el pH de esta disolución? Suponga que el volumen de la disolución es 750,0 mL.
(b) ¿Qué componente de la disolución y en qué cantidad, expresada en gramos, se debe añadir a 750,0 mL de la disolución reguladora para que cambie su pH a 4,00?

17. Si se añaden 0,55 mL de HCl 12 M a 0,100 L de la disolución del Ejercicio 15(a), ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

18. Si se añaden 0,35 mL de NH_3 0,15 M a 0,750 L de la disolución reguladora de Ejercicio 16(a), ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

19. Se le pide que prepare una disolución reguladora con pH = 3,50 y dispone de las siguientes disoluciones, todas de concentración 0,100 M: HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, NaCHOO, $NaCH_3COO$ y NaH_2PO_4. Indique cómo prepararía esta disolución reguladora. (*Sugerencia*: ¿qué volúmenes y qué disoluciones debería utilizar?).

20. Se le pide que disminuya el pH de 0,300 L de la disolución reguladora del Ejemplo 17.5 desde 5,09 a 5,00. ¿Cuántos mililitros y cuál de estas disoluciones debería utilizar: NaCl 0,100 M, HCl 0,150 M, $NaCH_3COO$ 0,100 M, NaOH 0,125 M? Justifique su respuesta.

21. Para 1,00 L de una disolución 0,100 M en CH_3CH_2COOH y 0,100 M en KCH_3CH_2COO.
(a) ¿En qué intervalo de pH será esta disolución una disolución reguladora eficaz?
(b) ¿Cuál es la capacidad reguladora de esta disolución? Es decir, ¿cuántos milimoles de ácido fuerte o base fuerte pueden añadirse a la disolución antes de que se produzca un cambio significativo en el pH?

22. Se dispone de 125 mL de una disolución 0,0500 M en CH_3NH_2 y 0,0500 M en $CH_3NH_3^+Cl^-$,
(a) ¿En qué intervalo de pH será efectiva esta disolución reguladora?
(b) ¿Cuál es la capacidad reguladora de esta disolución? Es decir, ¿cuántos milimoles de ácido fuerte o base fuerte pueden añadirse a la disolución antes de producir un cambio significativo en el pH?

23. Se prepara un volumen de 75,0 mL de una disolución que contiene 15,5 mmol de HCOOH y 8,50 mmol de NaHCOO.
(a) ¿Cuál es el pH de esta disolución?
(b) Si se añade a la disolución 0,25 mmol de $Ba(OH)_2$, ¿cuál será el pH?
(c) Si se añade a la disolución original 1,05 mL de HCl 12 M, ¿cuál será el pH?

24. Se prepara un volumen de 0,500 L de una disolución que contiene 1,68 g de NH_3 y 4,05 g de $(NH_4)_2SO_4$.
(a) ¿Cuál es el pH de esta disolución?
(b) Si se añade 0,88 g de NaOH a la disolución, ¿cuál será el pH?
(c) ¿Cuántos mililitros de HCl 12 M se deben añadir a 0,500 L de la disolución original para cambiar su pH a 9,00?

25. Un manual de datos incluye varios procedimientos para preparar disoluciones reguladoras. Para obtener un pH = 9,00, el manual indica que se mezclen 36,00 mL de NH_3 0,200 M con 64,00 mL de NH_4Cl 0,200 M.
(a) Demuestre, mediante cálculo, que el pH de esta disolución es 9,00.
(b) ¿Es de esperar que el pH de esta disolución permanezca en pH = 9,00 si los 100,00 mL de disolución reguladora se diluyen hasta 1,00 L? ¿Y hasta 1000 L? Justifíquelo.
(c) ¿Cuál será el pH de los 100,00 mL de la disolución reguladora original si se añaden 0,20 mL de HCl 1,00 M?

(d) ¿Cuál es el volumen máximo de HCl 1,00 M que puede añadirse a 100,00 mL de la disolución reguladora original sin que el pH disminuya por debajo de 8,90?

26. Una disolución reguladora ácido acético-acetato de sodio puede prepararse mediante la reacción

$$\underset{\text{(A partir de NaCH}_3\text{COO)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{(A partir de HCl)}}{H_3O^+} \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

(a) Si se añaden 12,0 g de $NaCH_3COO$ a 0,300 L de HCl 0,200 M, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?
(b) Si se añade 1,00 g de $Ba(OH)_2$ a la disolución del apartado **(a)**, ¿cuál es el nuevo pH?
(c) ¿Cuál es la masa máxima de $Ba(OH)_2$ que puede neutralizar la disolución reguladora del apartado **(a)**?
(d) ¿Cuál es el pH de la disolución del apartado **(a)** después de la adición de 5,50 g de $Ba(OH)_2$?

Indicadores ácido-base

(*Utilice los datos de las Tablas 16.3 y 16.4, cuando sea necesario.*)

27. Un manual de datos incluye los siguientes datos:

Indicador	K_{HIn}	Cambio de color Ácido → Anión
Azul de bromofenol	$1,4 \times 10^{-4}$	amarillo → azul
Verde de bromocresol	$2,1 \times 10^{-5}$	amarillo → azul
Azul de bromotimol	$7,9 \times 10^{-8}$	amarillo → azul
2,4-Dinitrofenol	$1,3 \times 10^{-4}$	incoloro → amarillo
Rojo de clorofenol	$1,0 \times 10^{-6}$	amarillo → rojo
Timolftaleína	$1,0 \times 10^{-10}$	incoloro → azul

(a) ¿Cuál de estos indicadores cambia de color en disolución ácida, cuál en disolución básica y cuál cerca del punto neutro?
(b) ¿Cuál es el pH aproximado de una disolución si el indicador verde de bromocresol adquiere un color verde?, ¿si el rojo de clorofenol adquiere un color naranja?

28. En relación a los indicadores que se incluyen en el Ejercicio 27, ¿cuál sería el color de cada combinación?
(a) 2,4-dinitrofenol en HCl(aq) 0,100 M.
(b) rojo de clorofenol en NaCl(aq) 1,00 M.
(c) timolftaleína en NH_3(aq) 1,00 M.
(d) verde de bromocresol en agua de mar (*recuerde* la Figura 17.8).

29. En la utilización de los indicadores ácido-base
(a) ¿Por qué en una valoración ácido-base, suele ser suficiente utilizar un *único* indicador, pero se suelen utilizar *varios* indicadores para establecer el pH aproximado de una disolución?
(b) ¿Por qué la cantidad de indicador utilizado en una valoración debe ser lo más pequeña posible?

30. El indicador rojo de metilo tiene un $pK_{HIn} = 4,95$. El cambio de rojo a amarillo tiene lugar en el intervalo de 4,4 a 6,2.
(a) Si se introduce el indicador en una disolución reguladora de pH = 4,55, ¿cuál será el porcentaje de indicador en la forma ácida, HIn y cuál en la forma básica o aniónica, In^-?
(b) ¿Cuál de las dos formas del indicador tiene el color más «intenso» (es decir, más visible), la ácida (roja) o la básica (amarilla)? Justifíquelo.

31. El indicador rojo de fenol cambia de amarillo a rojo en el intervalo de pH de 6,6 a 8,0. *Sin hacer cálculos detallados*, indique el color que supone debe tener cada una de las disoluciones siguientes: **(a)** KOH 0,10 M; **(b)** CH_3COOH 0,10 M; **(c)** NH_4NO_3 0,10 M; **(d)** HBr 0,10 M; **(e)** NaCN 0,10 M; **(f)** CH_3COOH 0,10 M–$NaCH_3COO$ 0,10 M.

32. El indicador azul de timol tiene *dos* intervalos de pH. Cambia el color de rojo a amarillo en el intervalo de pH de 1,2 a 2,8, y de amarillo a azul en el intervalo de pH de 8,0 a 9,6. ¿Cuál es el color del indicador en las siguientes situaciones?
(a) Se introduce el indicador en 350,0 mL de HCl 0,205 M.
(b) Se añaden 250,0 mL de $NaNO_2$ 0,500 M a la disolución del apartado (a).
(c) Se añaden 150,0 mL de NaOH 0,100 M a la disolución del apartado (b).
(d) Se añaden 5 g de $Ba(OH)_2$ a la disolución del apartado (c).

33. En la valoración de 10,00 mL de HCl 0,04050 M con $Ba(OH)_2$ 0,01120 M en presencia del indicador 2,4-dinitrofenol, la disolución cambia de incolora a amarilla cuando se añaden 17,90 mL de la base. ¿Cuál es el valor aproximado de pK_{Hin} para el 2,4-dinitrofenol? ¿Es este un buen indicador para la valoración?

34. La disolución **(a)** es 100,00 mL de HCl 0,100 M y la disolución **(b)** es 150,0 mL de $NaCH_3COO$ 0,100 M. Se añaden unas gotas del indicador azul de timol a cada disolución. ¿Cuál es el color de cada una de las disoluciones? ¿Cuál es el color de la disolución obtenida cuando se mezclan estas dos disoluciones?

Reacciones de neutralización

35. Una muestra de 25,00 mL de H_3PO_4(aq) necesita 31,15 mL de KOH 0,2420 M para su valoración hasta el segundo punto de equivalencia. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de H_3PO_4(aq)?

36. Una muestra de 20,00 mL de H_3PO_4(aq) necesita 18,67 mL de NaOH 0,1885 M para la valoración desde el primero al segundo punto de equivalencia. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de H_3PO_4(aq)?

37. Se mezclan dos disoluciones acuosas: 50,0 mL de H_2SO_4 0,0150 M y 50,0 mL de NaOH 0,0385 M. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?

38. Se mezclan dos disoluciones: 100,0 mL de HCl(aq) con pH 2,50 y 100,0 mL de NaOH con pH 11,00. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?

Curvas de valoración

39. En la valoración de 25,00 mL de HCl 0,160 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 15,00 mL de KOH 0,242 M.

40. En la valoración de 20,00 mL de KOH 0,275 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 15,00 mL y **(b)** 20,00 mL de HCl 0,350 M.

41. En la valoración de 25,00 mL de HNO_2 0,132 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 20,00 mL de NaOH 0,116 M. Para el HNO_2: $K_a = 7{,}2 \times 10^{-4}$.

$$HNO_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + NO_2^-$$

42. En la valoración de 20,00 mL de NH_3 0,318 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 15,00 mL de HCl 0,475 M. Para el NH_3: $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

43. Explique por qué en la valoración de 25,00 mL de HA 0,100 M, el volumen de NaOH 0,100 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia es el mismo independientemente de que el ácido HA sea débil o fuerte, aunque el pH en el punto de equivalencia no sea el mismo.

44. Explique si para cada una de las siguientes valoraciones espera un pH en el punto de equivalencia inferior, superior o igual al 7. **(a)** Valoración de $NaHCO_3(aq)$ con NaOH(aq); **(b)** valoración de HCl(aq) con $NH_3(aq)$; **(c)** valoración de KOH(aq) con HI(aq).

45. Dibuje de forma esquemática las siguientes curvas de valoración. Indique el pH inicial y el pH en el punto de equivalencia. Indique el volumen de agente valorante necesario para alcanzar el punto de equivalencia y seleccione en la Figura 17.8, el indicador adecuado.
(a) 25,0 mL de KOH 0,100 M con HI 0,200 M
(b) 10,0 mL de NH_3 1,00 M con HCl 0,250 M

46. Para la curva de valoración de 20,0 mL de $NH_3(aq)$ 0,275 M con HI(aq) 0,325 M, determine las siguientes características.
(a) El pH inicial.
(b) El volumen de HI(aq) 0,325 M que se ha utilizado en el punto de equivalencia.
(c) El pH en el punto de semineutralización.
(d) El pH en el punto de equivalencia.

47. En la valoración de 20,00 mL de NaOH 0,175 M, calcule cuantos mililitros de HCl 0,200 M que se deben añadir para obtener un pH de **(a)** 12,55, **(b)** 10,80, **(c)** 4,25. (*Sugerencia*: resuelva una ecuación algebraica en la que x es el número de mililitros. ¿Qué reactivo está en exceso a cada pH?)

48. En la valoración de 25,00 mL de CH_3COOH 0,100 M, calcule cuantos mililitros de NaOH 0,200 M deben añadirse para obtener un pH de **(a)** 3,85, **(b)** 5,25, **(c)** 11,10. (*Sugerencia*: resuelva una ecuación algebraica en la que x es el número de mililitros. ¿Qué reactivo está en exceso a cada pH?)

49. Dibuje de forma esquemática la curva de valoración (pH frente a mL de disolución valorante) para cada uno de los tres ácidos débiles hipotéticos siguientes, cuando se valoran con NaOH 0,100 M. Seleccione en la Figura 17.8 los indicadores adecuados para las valoraciones. (*Sugerencia*: seleccione algunos puntos clave para estimar el pH de la disolución.)
(a) 10,00 mL de HX 0,100 M; $K_a = 7{,}0 \times 10^{-3}$
(b) 10,00 mL de HY 0,100 M; $K_a = 3{,}0 \times 10^{-4}$
(c) 10,00 mL de HZ 0,100 M; $K_a = 2{,}0 \times 10^{-8}$

50. Dibuje de forma esquemática la curva de valoración (pH frente a mililitros de disolución valorante) para cada una de las bases débiles hipotéticas siguientes, cuando se valoran con HCl 0,100 M. (Considere que en estas bases se ha sustituido uno de los átomos H del NH_3 por grupos orgánicos, R.) Seleccione en la Figura 17.8 los indicadores adecuados para las valoraciones. (*Sugerencia*: seleccione algunos puntos clave para estimar el pH de la disolución.)
(a) 10,00 mL de RNH_2 0,100 M; $K_b = 1 \times 10^{-3}$
(b) 10,00 mL de $R'NH_2$ 0,100 M; $K_b = 3 \times 10^{-6}$
(c) 10,00 mL de $R''NH_2$ 0,100 M; $K_b = 7 \times 10^{-8}$

51. Calcule el pOH para algunos puntos representativos de la valoración de 25,00 mL de NaOH 0,100 M con HCl 0,100 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración del pOH frente al volumen de agente valorante y demuestre que tiene exactamente la misma forma que en la Figura 17.9. Después, utilizando esta curva y con el método más sencillo posible, haga un esquema de la curva de valoración del pH frente al volumen de agente valorante.

52. Calcule el pOH para algunos puntos representativos de la valoración de 25,00 mL de NH_3 0,100 M con HCl 0,100 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración del pOH frente al volumen de agente valorante y demuestre que tiene exactamente la misma forma que en la Figura 17.11. Después, utilizando esta curva y con el método más sencillo posible, haga un esquema de la curva de valoración del pH frente al volumen de agente valorante.

Sales de ácidos polipróticos

(*Utilice los datos de la Tabla 16.4 o del Apéndice D, cuando sea necesario.*)

53. Una disolución de $Na_2S(aq)$ 0,10 M, ¿será ácida, básica o neutra? Justifíquelo.

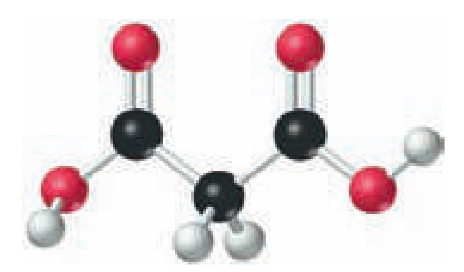
54. Una disolución de dihidrógeno citrato de sodio, NaH_2Cit, ¿será ácida, básica o neutra? Explíquelo. El ácido cítrico, H_3Cit, es $H_3C_6H_5O_7$.

55. El fosfato de sodio comercial, Na_3PO_4 se obtiene neutralizando ácido fosfórico con carbonato de sodio para obtener Na_2HPO_4, que a su vez se neutraliza con NaOH para dar Na_3PO_4.
(a) Escriba las ecuaciones iónicas netas para estas reacciones.
(b) El Na_2CO_3 es una base mucho más barata que el NaOH. ¿Por qué supone que debe utilizarse tanto NaOH como Na_2CO_3 para obtener Na_3PO_4?

56. Tanto el hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio) como el hidróxido de sodio se pueden utilizar para neutralizar los vertidos ácidos. ¿Cuál es el pH de $NaHCO_3(aq)$ 1,00 M y de NaOH(aq) 1,00 M? ¿Tienen estas dos disoluciones la misma capacidad, por litro de disolución, de neutralizar a los ácidos? Explíquelo. ¿Tienen los

dos sólidos, $NaHCO_3(s)$ y $NaOH(s)$, la misma capacidad, por gramo, para neutralizar a los ácidos? Explíquelo. ¿Por qué supone que se elige con frecuencia el $NaHCO_3$ en vez del NaOH para neutralizar los vertidos ácidos?

57. El pH de una disolución formada por 19,5 g de ácido malónico en 0,250 L es 1,47. El pH de una disolución de hidrógeno malonato de sodio 0,300 M es 4,26. ¿Cuáles son los valores de K_{a_1} y K_{a_2} para el ácido malónico?

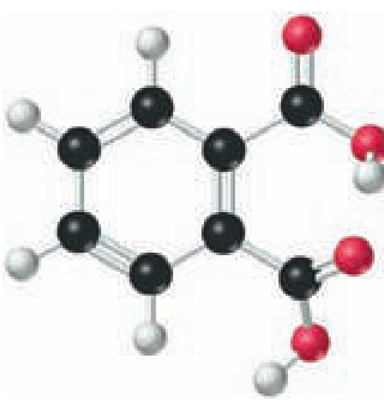


Ácido malónico

58. Las constantes de disociación del ácido *orto*-ftálico son $K_{a_1} = 1{,}1 \times 10^{-3}$ y $K_{a_2} = 3{,}9 \times 10^{-6}$.

1. $C_6H_4(COOH)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$
2. $HC_8H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_4(COO^-)_2$

¿Cuáles son los valores de pH de las siguientes disoluciones acuosas? **(a)** hidrógeno *orto*-ftalato de potasio 0,350 M; **(b)** una disolución que contiene 36,35 g de *orto*-ftalato de potasio



Ácido *orto*-ftálico

Equilibrios generales ácido-base

59. ¿Cuál es la concentración estequiométrica, de cada una de las siguientes sustancias, que se necesita para obtener una disolución acuosa con el valor del pH indicado? **(a)** $Ba(OH)_2$ con pH = 11,88; **(b)** CH_3COOH en $NaCH_3COO$ 0,294 M con pH = 4,52.

60. ¿Cuál es la concentración estequiométrica, de cada una de las siguientes sustancias, que se necesita para obtener una disolución acuosa con el valor del pH indicado? **(a)** anilina, $C_6H_5NH_2$, con pH = 8,95; **(b)** NH_4Cl con pH = 5,12.

61. Utilizando las constantes de equilibrio apropiadas, pero *sin hacer cálculos detallados,* determine si una disolución puede ser simultáneamente

(a) NH_3 0,10 M y NH_4Cl 0,10 M, con pH = 6,07
(b) $NaC_2H_3O_2$ 0,10 M y HI 0,058 M
(c) KNO_2 0,10 M y KNO_3 0,25 M
(d) $Ba(OH)_2$ 0,050 M y NH_4Cl 0,56 M
(e) C_6H_5COOH 0,018 M y NaC_6H_5COO 0,018 M, con pH = 4,20
(f) KCl 0,68 M, KNO_3 0,42 M, NaCl 1,2 M y $NaCH_3COO$ 0,55 M, con pH = 6,4

62. Esta ecuación de equilibrio se emplea para diferentes fenómenos descritos en este capítulo o en el capítulo anterior.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Indique cuál de los siguientes cuatro fenómenos, disociación de un ácido puro, efecto del ion común, disolución reguladora o hidrólisis, indica lo que ocurre si

(a) $[H_3O^+]$ y $[CH_3COOH]$ son altos, pero $[CH_3COO^-]$ es muy bajo.
(b) $[CH_3COO^-]$ es alto, pero y $[CH_3COOH]$ y $[H_3O^+]$ son muy bajos.
(c) $[CH_3COOH]$ es alto, pero $[H_3O^+]$ y $[CH_3COO^-]$ son bajos.
(d) $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$ son altos, pero $[H_3O^+]$ es bajo.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

63. El hidrógeno sulfato de sodio, $NaHSO_4$, es una sal ácida con un gran número de aplicaciones, como la limpieza de metales eliminando depósitos de la superficie. Se obtiene mediante la reacción de H_2SO_4 con NaCl. Para determinar el porcentaje de impurezas de NaCl en el $NaHSO_4$, se valora una muestra de 1,016 g con NaOH(aq); se necesitan 36,56 mL de NaOH 0,225 M.

(a) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de neutralización.
(b) ¿Cuál es el porcentaje de NaCl en la muestra valorada?
(c) Seleccione un indicador, o indicadores, de la Figura 17.8.

64. Se dispone de 250,0 mL de CH_3CH_2COOH (ácido propiónico, $K_a = 1{,}35 \times 10^{-5}$) 0,100 M y se desea ajustar su pH añadiendo una disolución adecuada. ¿Qué volumen debería añadir de **(a)** HCl 1,00 M para disminuir el pH hasta 1,00; **(b)** $NaCH_3CH_2COO$ 1,00 M para aumentar el pH hasta 4,00; **(c)** agua para aumentar el pH en 0,15 unidades?

65. Aunque el sistema regulador ácido carbónico-hidrógeno carbonato es fundamental para mantener el pH de la sangre, no tiene aplicación práctica como disolución reguladora en el laboratorio. ¿Puede decir la razón o razones de este hecho? (*Sugerencia:* utilice los datos contenidos en el Ejemplo Práctico A del Ejemplo de Recapitulación del Capítulo 16.)

66. El azul de timol en su intervalo ácido, no es un indicador adecuado para la valoración de HCl con NaOH. Suponga que un estudiante utiliza, por error, azul de timol en la valoración de la Figura 17.9, y suponga que el viraje del indicador es a pH = 2,0.

(a) ¿Se produciría un cambio brusco de color con la adición de una gota de NaOH(aq)?
(b) ¿Qué porcentaje aproximado de HCl permanece sin neutralizar a pH = 2?

67. En lugar de calcular el pH para diferentes volúmenes de agente valorante, se puede establecer la curva de valoración calculando el volumen de valorante necesario para alcanzar determinados valores de pH. Determine los volúmenes de NaOH 0,100 M necesarios para obtener los siguientes valores de pH en la valoración de 20,00 mL de HCl 0,150 M: pH = **(a)** 2,00; **(b)** 3,50; **(c)** 5,00; **(d)** 10,50; **(e)** 12,00. Después, represente la curva de valoración.

68. Utilice el método del Ejercicio 67 para determinar el volumen de agente valorante necesario para alcanzar los valores de pH en las siguientes valoraciones.
(a) 25,00 mL de NaOH 0,250 M valorados con HCl 0,300 M: pH = 13,00; 12,00; 10,00; 4,00; 3,00
(b) 50,00 mL de ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0,0100 M valorado con KOH 0,0500 M: pH = 4,50; 5,50; 11,50 ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$)

69. Una disolución reguladora puede prepararse empezando con un ácido débil, HA, y transformando parte del ácido débil en su sal, por ejemplo, NaA, por valoración con una base fuerte. La *fracción* de ácido original que se transforma en la sal se designa por *f*.
(a) Deduzca una expresión semejante a la Ecuación (17.2) pero expresada en función de *f* en lugar de las concentraciones.
(b) En la valoración del fenol, C_6H_5OH, ¿cuál es el pH en el punto en el que $f = 0{,}27$ (pK_a del fenol = 10,00)?

70. Se le pide preparar una disolución de KH_2PO_4–Na_2HPO_4 que tenga el mismo pH de la sangre humana, 7,40.
(a) ¿Cuál sería la *razón* de las concentraciones $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ en esta disolución?
(b) Suponga que tiene que preparar 1,00 L de la disolución descrita en el apartado **(a)** y que esta disolución tiene que ser isotónica con la sangre (con la misma presión osmótica que la sangre). ¿Qué masa de KH_2PO_4 y de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ tendría que utilizar? (*Sugerencia:* recuerde la definición de disolución isotónica en la página 580. Recuerde que una disolución de NaCl con 9,2 g NaCl/L de disolución es isotónica con la sangre, y suponga que el NaCl está completamente ionizado en disolución acuosa.)

71. Se le pide que lleve el pH de 0,500 L de NH_4Cl(aq) 0,500 M a un valor de 7,00. ¿Cuál de las siguientes disoluciones y cuántas gotas (1 gota = 0,05 mL) debe utilizar: HCl 10,0 M o NH_3 10,0 M?

72. Como un indicador ácido-base es un ácido débil, se puede valorar con una base fuerte. Suponga que valora 25,00 mL de una disolución 0,0100 M del indicador *p*-nitrofenol, $HOC_6H_4NO_2$, con NaOH 0,0200 M. El pK_a del *p*-nitrofenol es 7,15, y cambia de incoloro a amarillo en el intervalo de pH de 5,6 a 7,6.
(a) Dibuje de forma esquemática la curva para esta valoración.
(b) Indique el intervalo de pH en el que el *p*-nitrofenol cambia de color.
(c) Explique por qué el *p*-nitrofenol no puede servir como indicador en su propia valoración.

73. La ecuación (1) representa la neutralización de NaOH por HCl y la ecuación (2) la neutralización de NH_3 por HCl.

1. $OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad K = ?$
2. $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad K = ?$
(a) Determine la constante de equilibrio *K* para cada reacción.
(b) Explique por qué se puede considerar que las dos reacciones de neutralización se producen de forma completa.

74. La valoración de un ácido débil con una base débil no es un procedimiento adecuado porque el pH no aumenta de forma brusca en el punto de equivalencia. Demuestre este hecho mediante un esquema de la curva de valoración para la neutralización de 10,00 mL de CH_3COOH 0,100 M con NH_3 0,100 M.

75. A veces puede valorarse una sal de una base débil con una base fuerte. Utilice los datos apropiados del texto para hacer un esquema de la curva de valoración de 10,00 mL de $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ 0,0500 M con NaOH 0,100 M.

76. El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, fuerte en la primera etapa de disociación y débil en la segunda ($K_{a_2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$). Utilizando los cálculos adecuados, determine si es posible valorar 10,00 mL de H_2SO_4 0,100 M con NaOH 0,100 M en dos puntos de equivalencia distintos.

77. El ácido carbónico es un ácido débil diprótico (H_2CO_3) con $K_{a_1} = 4{,}43 \times 10^{-7}$ y $K_{a_2} = 4{,}73 \times 10^{-11}$. Los puntos de equivalencia de la valoración se encuentran aproximadamente a pH 4 y 9. El naranja de metilo y la fenolftaleína son indicadores adecuados para la valoración de las disoluciones de ácido carbónico o carbonato.
(a) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración que se obtendría en la valoración de una muestra de $NaHCO_3$(aq) con HCl 1,00 M.
(b) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración de Na_2CO_3(aq) con HCl 1,00 M.
(c) ¿Qué volumen de HCl 0,100 M se necesita para la neutralización completa de 1,00 g de $NaHCO_3$(s)?
(d) ¿Qué volumen de HCl 0,100 M se necesita para la neutralización completa de 1,00 g de Na_2CO_3(s)?
(e) Una muestra de NaOH contiene una pequeña cantidad de Na_2CO_3. Para la valoración de 0,1000 g de la muestra hasta el punto final de la fenolftaleína, se necesitan 23,98 mL de HCl 0,1000 M. Para llegar al punto final del naranja de metilo, se necesitan 0,78 mL más. ¿Cuál es el porcentaje en masa de Na_2CO_3 en la muestra?

78. La piperazina es una base débil diprótica utilizada como inhibidor de la corrosión y como insecticida. Las siguientes ecuaciones describen su disociación.

$$HN(C_4H_8)\,NH + H_2O \rightleftharpoons [HN(C_4H_8)\,NH_2]^+ + OH^- \qquad pK_{b_1} = 4{,}22$$

$$[HN(C_4H_8)\,NH_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [H_2N(C_4H_8)\,NH_2]^{2+} + OH^- \qquad pK_{b_2} = 8{,}67$$

La piperazina utilizada comercialmente es un hexahidrato, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$. Una muestra de 1,00 g de este hexahidrato se disuelve en 100,0 mL de agua y se valora con HCl 0,500 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración, indicando **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH en el punto medio de la neutralización, para la primera neutralización; **(c)** el volumen de HCl(aq) necesario para alcanzar el primer punto de equivalencia; **(d)** el pH en el primer punto de equivalencia; **(e)** el pH en el punto medio de la segunda etapa de neutralización; **(f)** el volumen de HCl(aq) 0,500 M necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia de la valoración; **(g)** el pH en el segundo punto de equivalencia.

79. Complete la deducción de la Ecuación (17.5) señalada en el apartado 17.1 ¿Está preguntándose…? de la Sección 17.5. Después deduzca la Ecuación (17.6)

80. Explique por qué falla la Ecuación (17.5) cuando se aplica a disoluciones diluidas, por ejemplo, cuando se calcula el pH de NaH_2PO_4 0,010 M. (*Sugerencia:* recuerde también el Ejercicio 79.)

81. Se prepara una disolución que es 0,150 M en CH_3COOH y 0,250 M en NaHCOO.
(a) Demuestre que es una disolución reguladora.
(b) Calcule el pH de esta disolución reguladora.
(c) Si se añade 1,00 L de HCl 0,100 M a 1,00 L de esta disolución reguladora, ¿cuál es el pH final?

82. Se planifican una serie de valoraciones de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$ ($pK_a = 3{,}86$). Se valora aproximadamente 1,00 mmol del ácido con NaOH(aq) hasta un volumen final de aproximadamente 100 mL en el punto de equivalencia. **(a)** ¿Qué indicador ácido-base de la Figura 17.8 seleccionaría para esta valoración? Para ayudar en la localización del punto de equivalencia, se prepara una disolución reguladora con el mismo pH que el del punto de equivalencia. En esta disolución reguladora, unas gotas de indicador producirán el color correspondiente a las valoraciones. **(b)** ¿Cuál de las siguientes combinaciones será la adecuada para las disoluciones reguladoras: $CH_3COOH–CH_3COO^-$, $H_2PO_4^-–HPO_4^{2-}$, o $NH_4^+–NH_3$? **(c)** ¿Cuál es la razón necesaria de la base conjugada al ácido en la disolución reguladora?

83. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es un ácido algo más fuerte que el agua. Su disociación se representa por la ecuación

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$$

En 1912, se realizaron los siguientes experimentos para obtener un valor aproximado del pK_a para esta disociación a 0 °C. Se agitó una muestra de H_2O_2 junto con una mezcla de agua y 1-pentanol. La mezcla se separó en dos capas. En el equilibrio, el peróxido de hidrógeno se había distribuido entre las dos capas de forma que la capa de agua contenía 6,78 veces más H_2O_2 que la capa de 1-pentanol. En un segundo experimento, una muestra de H_2O_2 se agitó con NaOH(aq) 0,250 M y 1-pentanol. En el equilibrio, la concentración de H_2O_2 fue 0,00357 M en la capa de 1-pentanol y 0,259 M en la capa acuosa. En un tercer experimento, una muestra de H_2O_2 se llevó al equilibrio con una mezcla de 1-pentanol y NaOH(aq) 0,125 M; las concentraciones del peróxido de hidrógeno fueron 0,00198 M en 1-pentanol y 0,123 M en la capa acuosa. Para el agua a 0 °C, $pK_w = 14{,}94$. Encuentre un valor aproximado de pK_a para el H_2O_2 a 0°C. (*Sugerencia:* la concentración de peróxido de hidrógeno en las capas acuosas es la concentración total de H_2O_2 y HO_2^-. Suponga que las disoluciones de 1-pentanol no contienen especies iónicas.)

84. El hidrógeno fosfato de amonio y sodio, $NaNH_4HPO_4$, es una sal en la que uno de los átomos de H ionizables del H_3PO_4 es sustituido por Na^+, otro es sustituido por NH_4^+, y el tercero permanece en el anión, HPO_4^{2-}. Calcule el pH de $NaNH_4HPO_4$(aq) 0,100 M. (*Sugerencia*: puede utilizar el método general introducido en la Sección 16.6. Primero identifique todas las especies que pueden estar presentes y los equilibrios que implican estas especies. Después identifique las dos expresiones de equilibrio que predominan y elimine todas las especies cuyas concentraciones son probablemente despreciables. En este punto, solo son necesarias unas cuantas operaciones algebraicas.)

85. Considere una disolución que contiene dos ácidos monopróticos débiles con constantes de disociación K_{HA} y K_{HB}. Encuentre la ecuación de balance de carga para este sistema y utilícelo para obtener una expresión que de la concentración de H_3O^+ en función de las concentraciones HA y HB y diferentes constantes.

86. Calcule el pH de una disolución que es 0,050 M en ácido acético y 0,010 M en ácido fenilacético.

87. Una disolución reguladora muy frecuente en el estudio de procesos bioquímicos es la base débil TRIS, $(HOCH_2)_3\,CNH_2$, que tiene un pK_b de 5,91 a 25 °C. A un estudiante se le proporciona una muestra de clorhidrato de TRIS, junto con disoluciones estándar de NaOH y HCl 10 M.
(a) ¿Cómo pudo el estudiante, preparar 1 L de una disolución reguladora de pH = 7,79 utilizando TRIS?
(b) En un experimento, se introdujeron 30 mmol de protones en 500 mL de la disolución reguladora del apartado **(a)**. ¿Es suficiente la capacidad de la disolución reguladora? ¿Cuál es el pH resultante?
(c) Accidentalmente, otro estudiante añade 20 mL de HCl 10 M a 500 mL de la disolución reguladora preparada en el apartado **(a)**. ¿Se estropeó la disolución reguladora? Si es así, ¿cómo podría regenerarse esta disolución?

88. La ecuación de Henderson-Hasselbalch puede escribirse como

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \text{ donde } \alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]}.$$

Así, el grado de disociación (α) de un ácido puede determinarse si el pH de la disolución y el pK_a del ácido son conocidos.
(a) Utilice esta ecuación para representar el pH frente al grado de disociación para la segunda constante de disociación del ácido fosfórico ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-8}$).
(b) Si el pH = pK_a, ¿cuál es el grado de disociación?
(c) Si la disolución tiene un pH de 6,0, ¿cuál será el valor de α?

89. El pH del agua oceánica depende de la cantidad de dióxido de carbono atmosférico. La disolución del dióxido de carbono en el agua oceánica puede aproximarse mediante las reacciones químicas siguientes (la constante de la ley de Henry para el CO_2 es $K_H = [CO_2(aq)]/[CO_2(g)] = 0{,}8317$):

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \quad \textbf{(1)}$$
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^-(aq) \quad \textbf{(2)}$$
$$H_3O^+(aq) + CO_3^-(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \quad \textbf{(3)}$$
$$H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_2(aq) + 2\,H_2O(l) \quad \textbf{(4)}$$

(a) Utilice las ecuaciones anteriores para determinar la concentración de ion hidronio en función de $[CO_2(g)]$ y $[Ca^{2+}]$.
(b) En condiciones preindustriales, se supone que la concentración en el equilibrio de $[CO_2(g)]$ = 280 ppm y $[Ca^{2+}]$ = 10,24 mM. Calcule el pH de una muestra de agua oceánica

90. Una muestra de agua contiene 23,0 g L^{-1} de Na^+(aq), 10,0 g L^{-1} de Ca^{2+}(aq), 40,2 g L^{-1} de CO_3^{2-}(aq), y 9,6 g L^{-1} de SO_4^{2-}(aq). ¿Cuál es el pH de la disolución si los únicos iones presentes son H_3O^+ y OH^-?

91. En 1922 Donald D. van Slyke (*J. Biol. Chem.*, **52**, 525) definió una cantidad conocida como el índice de la disolución reguladora: $\beta = dC_b/d(pH)$, donde dC_b representa el incre-

mento de moles de la base fuerte para un litro de la disolución reguladora. Para la adición de un ácido fuerte , escribió: $\beta = -dC_b/d(pH)$. Mediante la aplicación de esta idea a un ácido monoprótico y a su base conjugada, puede deducirse la expresión siguiente:

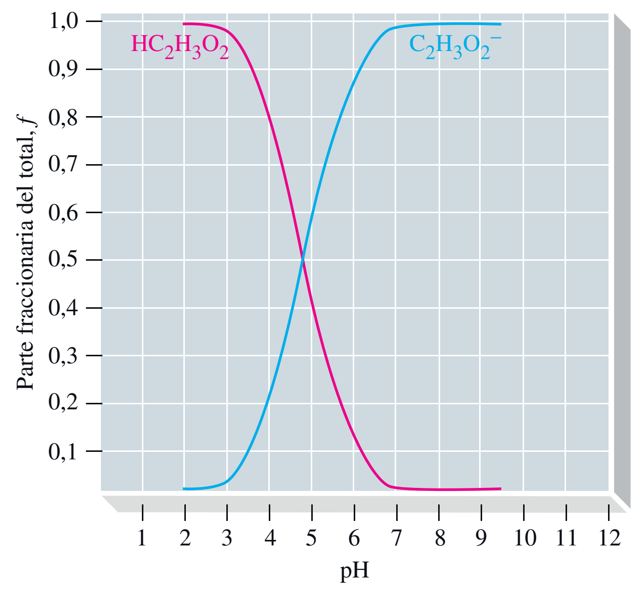
$$\beta = 2{,}303\left(\frac{K_w}{[H_3O^+]} + [H_3O^+] + \frac{CK_a[H_3O^+]}{(K_a + [H_3O^+])^2}\right)$$

en donde C es la concentración total del ácido monoprótico y de la base conjugada.

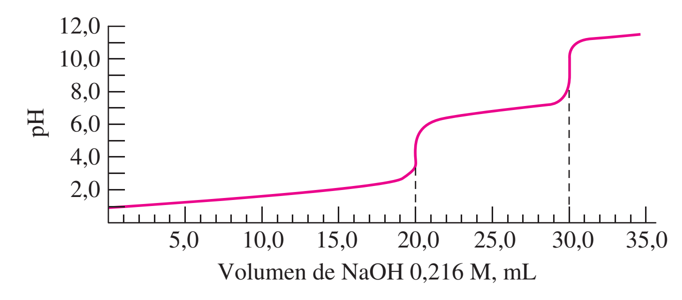
(a) Utilice la expresión anterior para calcular el índice de la disolución reguladora para el tampón de ácido acético con una concentración total de ácido acético e ion acetato de $2{,}0 \times 10^{-2}$ y un pH = 5,0.
(b) Utilice el índice de la disolución reguladora obtenido en el apartado **(a)** y calcule el pH del tampón después de la adición de un ácido fuerte. (*Sugerencia:* suponga $dC_a/d(pH) \approx \Delta C_a/\Delta pH$.)
(c) Represente β frente al pH para un sistema tampón de ácido acético. Sitúe los índices máximo y mínimo de disolución reguladora.

Problemas de seminario

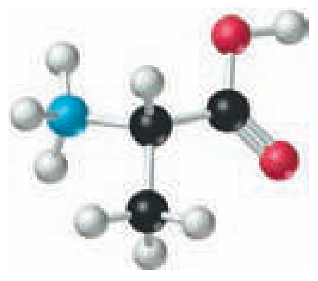
92. El siguiente gráfico, que está relacionado con una curva de valoración, muestra la fracción (f) de la cantidad estequiométrica de ácido acético que se encuentra en forma no ionizada, CH_3COOH, y como ion acetato, CH_3COO^-, en función del pH de la disolución que contiene estas especies.
(a) Explique el significado del punto en el que se cruzan las dos curvas. ¿Cuáles son las dos fracciones y el pH en este punto?
(b) Dibuje de forma esquemática un conjunto semejante de curvas para el ácido carbónico, H_2CO_3. [*Sugerencia:* ¿cuántas especies carbonato deben aparecer en el gráfico? ¿Cuántos puntos de intersección debe haber?, ¿a qué valores de pH?]
(c) Dibuje de forma esquemática un conjunto semejante de curvas para el ácido fosfórico, H_3PO_4. (*Sugerencia:* ¿cuántas especies fosfato deben aparecer en el gráfico? ¿Cuántos puntos de intersección debe haber?, ¿a qué valores de pH?)



93. En algunos casos, la curva de valoración para una mezcla de *dos* ácidos tendrá la misma forma que para un solo ácido; en otros casos, no será así.
(a) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración (pH frente a volumen de disolución valorante) para la valoración con NaOH 0,200 M, de 25,00 mL de una disolución que es 0,100 M en HCl y 0,100 M en HNO_3 ¿En qué difiere esta curva de la que se obtendría en la valoración de 25,00 mL de HCl 0,200 M con NaOH 0,200 M? Justifique su respuesta.
(b) La curva de valoración que se muestra a continuación se obtuvo al valorar 10,00 mL de una disolución que contiene HCl y H_3PO_4 con NaOH 0,216 M. A partir de esta curva, determine las molaridades estequiométricas del HCl y H_3PO_4.
(c) Se valoran 10,00 mL de una disolución 0,0400 M en H_3PO_4 y 0,0150 M en NaH_2PO_4 con NaOH 0,0200 M. Dibuje de forma esquemática la curva de valoración obtenida.



94. Los aminoácidos contienen un grupo ácido, el grupo carboxílico (—COOH), y un grupo amino básico (—NH_2). El grupo amino puede estar *protonado* (es decir, tiene unido un protón extra) en una disolución ácida fuerte. Esto produce un ácido diprótico de la forma H_2A^+, como se muestra a continuación, para el aminoácido protonado alanina.



Alanina protonada

El aminoácido protonado tiene dos protones ionizables que pueden valorarse con OH^-.

$$^{+}H_3NCH(CH_3)COOH \xrightarrow{OH^-} {}^{+}H_3NCH(CH_3)COO^- \xrightarrow{OH^-} H_2NCH(CH_3)COO^-$$

forma protonada de alanina (H_2A^+) — forma neutra de alanina (HA) — forma aniónica de alanina (A^-)

Para el grupo —COOH, $pK_{a_1} = 2{,}34$; para el grupo —NH_3, $pK_{a_2} = 9{,}69$. Considere la valoración de una disolución de

clorhidrato de alanina 0,500 M con disolución de NaOH 0,500 M. ¿Cuál es el pH de **(a)** clorhidrato de alanina 0,500 M; **(b)** la disolución en el primer punto medio de neutralización; **(c)** la disolución en el primer punto de equivalencia?

La forma predominante de alanina presente en el primer punto de equivalencia es eléctricamente neutra a pesar de poseer una carga positiva y otra negativa. El punto en el que se produce la forma neutra se denomina *punto isoeléctrico*. Confirme que el pH en el punto isoeléctrico es

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

¿Cuál es el pH de la disolución **(d)** ¿en el punto medio entre el primero y segundo punto de equivalencia? **(e)** ¿En el segundo punto de equivalencia?

(f) Calcule el valor del pH de las disoluciones cuando se han añadido los siguientes volúmenes de NaOH 0,500 M a 50 mL de clorhidrato de alanina 0,500 M: 10,0 mL, 20,0 mL, 30,0 mL, 40,0 mL, 50,0 mL, 60 mL, 70,0 mL, 80,0 mL, 90,0 mL, 100,0 mL y 110,0 mL.

(g) Dibuje un esquema de la curva de valoración de la disolución del clorhidrato de alanina 0,500 M e identifique los puntos significativos de la curva.

Ejercicios de autoevaluación

95. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** mmol; **(b)** HIn; **(c)** punto de equivalencia de una valoración; **(d)** curva de valoración.

96. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** el efecto del ion común; **(b)** la utilización de una disolución reguladora para mantener un pH constante; **(c)** la determinación del pK_a de un ácido débil mediante una curva de valoración; **(d)** la medida de un pH con un indicador ácido-base.

97. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** capacidad reguladora e intervalo de regulación; **(b)** hidrólisis y neutralización; **(c)** primer y segundo punto de equivalencia en la valoración de un ácido débil diprótico; **(d)** punto de equivalencia de una valoración y punto final de un indicador.

98. Escriba ecuaciones que muestren cómo reaccionan cada una de las siguientes disoluciones reguladoras con una pequeña cantidad añadida de ácido fuerte o base fuerte: **(a)** HCOOH–KHCOO; **(b)** $C_6H_5NH_2$–$C_6H_5NH_3^+CL^-$; **(c)** KH_2PO_4–Na_2HPO_4.

99. Dibuje de forma esquemática las curvas de valoración que espera obtener en las siguientes valoraciones. Seleccione en la Figura 17.8 un indicador adecuado para cada valoración.
(a) Se valora NaOH(aq) con HNO_3(aq).
(b) Se valora NH_3(aq) con HCl (aq).
(c) Se valora CH_3COOH(aq) con KOH(aq).
(d) Se valora NaH_2PO_4 con KOH(aq).

100. Una muestra de 25,00 mL de C_6H_5COOH 0,0100 M ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$) se valora con $Ba(OH)_2$ 0,0100 M. Calcule el pH **(a)** de la disolución ácida inicial; **(b)** después de la adición de 6,25 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0100 M; **(c)** en el punto de equivalencia; **(d)** después de la adición de un total de 15,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0100 M.

101. Para *impedir* la disociación del ácido fórmico, HCOOH(aq), ¿cuál de las siguientes sustancias debe añadirse a la disolución? **(a)** NaCl; **(b)** NaOH; **(c)** NaHCOO; **(d)** $NaNO_3$.

102. Para *aumentar* la disociación del ácido fórmico, HCOOH(aq), ¿cuál de las siguientes sustancias debe añadirse a la disolución? **(a)** NaCl; **(b)** NaHCOO; **(c)** H_2SO_4; **(d)** $NaHCO_3$.

103. Para convertir NH_4^+(aq) a NH_3(aq), **(a)** adicione H_3O^+; **(b)** aumente el pH; **(c)** adicione KNO_3(aq); **(d)** adicione NaCl.

104. Durante la valoración de concentraciones iguales de una base débil y de un ácido fuerte, ¿en qué punto debe ocurrir que pH = pK_a? **(a)** el pH inicial; **(b)** a la mitad del punto de equivalencia; **(c)** en el punto de equivalencia; **(d)** más allá del punto de equivalencia.

105. Calcule el pH del tampón formado por la mezcla de volúmenes iguales de $[C_2H_5NH_2] = 1{,}49$ M con $[HClO_4] = 1{,}001$ M. $K_b = 4{,}3 \times 10^{-4}$.

106. Calcule el pH de una disolución 0,5 M de $Ca(HSe)_2$, sabiendo que el H_2Se tiene $K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-4}$ y $K_{a_2} = 1 \times 10^{-11}$.

107. El efecto de la adición de 0,001 mol de KOH a 1,00 L de disolución 0,10 M en NH_3 y 0,10 M en NH_4Cl es **(a)** aumentar muy poco el pH; **(b)** disminuir muy poco el pH; **(c)** aumentar el pH en varias unidades; **(d)** disminuir el pH en varias unidades.

108. La más ácida de las siguientes disoluciones salinas es **(a)** Na_2S; **(b)** $NaHSO_4$; **(c)** $NaHCO_3$; **(d)** Na_2HPO_4.

109. Si se utiliza un indicador en una valoración ácido-base que tiene un punto de equivalencia en el intervalo de pH 8 a 10, el indicador debe **(a)** ser una base débil; **(b)** tener $K_a = 1 \times 10^{-9}$; **(c)** ionizarse en dos etapas; **(d)** ser añadido a la disolución solo después de que la disolución sea alcalina.

110. Indique si se debe esperar que el punto de equivalencia de cada una de las valoraciones siguientes tenga lugar a un pH por debajo, por encima, o igual a 7. Justifique su razonamiento. **(a)** $NaHCO_3$(aq) valorado con NaOH(aq); **(b)** HCl(aq) valorado con NH_3(aq); **(c)** KOH(aq) valorado con HI(aq).

111. Utilizando el método presentado en el Apéndice E, construir un mapa conceptual que relacione los conceptos de las Secciones 17.2, 17.3 y 17.4.

18

Solubilidad y equilibrios de iones complejos

CONTENIDO

Formaciones de estalactitas y estalagmitas en una cueva en la provincia de Guangxi, República Popular China. Las estalactitas y estalagmitas se forman a partir de sales de calcio depositadas como sedimentos de las filtraciones de agua dentro de la cueva y la evaporación.

La disolución y precipitación de la piedra caliza ($CaCO_3$) son la base de una gran variedad de fenómenos naturales como la formación de cuevas calizas. La precipitación, o no precipitación, a partir de una disolución que contiene iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} depende de las concentraciones de estos iones. A su vez, la concentración del ion CO_3^{2-} depende del pH de la disolución. Para comprender mejor las condiciones en las que el $CaCO_3$ precipita o se disuelve, necesitamos considerar las relaciones en el equilibrio entre Ca^{2+} y CO_3^{2-} y entre CO_3^{2-}, H_3O^+ y HCO_3^-. Esto sugiere la necesidad de combinar los conceptos de los equilibrios ácido-base de los Capítulos 16 y 17 con los conceptos sobre nuevos tipos de equilibrios introducidos en este capítulo.

El cloruro de plata es un precipitado conocido en el laboratorio de química general, que *no* aparece en una disolución de concentración moderadamente alta de NH_3(aq). El ion plata y el amoníaco se combinan para formar una especie denominada *ion complejo*, que permanece en disolución. La formación de iones complejos y los equilibrios que implican iones complejos son temas que se discuten en este capítulo.

18.1 Constante del producto de solubilidad, K_{sp}

El yeso, ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$), es un mineral de calcio que es poco soluble en agua, y el agua terrestre que entra en contacto con yeso, con frecuencia contiene algo de sulfato de calcio disuelto. Esta agua no puede utilizarse para algunas aplicaciones, como en sistemas de refrigeración por evaporación en centrales eléctricas, porque puede precipitar el sulfato de calcio del agua y obstruir las tuberías. El equilibrio entre los iones Ca^{2+}(aq) y SO_4^{2-}(aq), y $CaSO_4$(s) sin disolver, se puede representar por

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio para este equilibrio como vimos en el Capítulo 15 (*véase* la página 659), es decir,

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}}$$

La actividad de un sólido puro es 1. Como las concentraciones de los iones son muy pequeñas, pueden igualarse sus actividades a sus concentraciones molares y se obtiene la Expresión (18.1).

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 9{,}1 \times 10^{-6} \text{ (a 25 °C)} \qquad \textbf{(18.1)}$$

La **constante del producto de solubilidad, K_{sp}**, es la constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en una disolución saturada. La Tabla 18.1 incluye algunos valores de K_{sp} y los equilibrios de solubilidad para los que se aplican.

◀ Los productos de solubilidad varían con la temperatura.

TABLA 18.1 Constantes del producto de solubilidad 25 °C[a]

Soluto	Equilibrio de solubilidad	K_{sp}
Bromuro de plata	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5{,}1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Carbonato de magnesio	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
Carbonato de plata	$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^{+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$8{,}5 \times 10^{-12}$
Cloruro de mercurio(I)	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^{-}(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,Cl^{-}(aq)$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Cromato de plata	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^{+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
Fluoruro de calcio	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^{-}(aq)$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de magnesio	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,F^{-}(aq)$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
Fosfato de magnesio	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Mg^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$	1×10^{-25}
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^{-}(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,OH^{-}(aq)$	$6{,}3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^{-}(aq)$	4×10^{-38}
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^{-}(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-11}$
Ioduro de plata	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$	$8{,}5 \times 10^{-17}$
Ioduro de plomo(II)	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^{-}(aq)$	$7{,}1 \times 10^{-9}$
Sulfato de bario	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$9{,}1 \times 10^{-6}$
Sulfato de estroncio	$SrSO_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2}\ (aq)$	$3{,}2 \times 10^{-7}$

[a]En el Apéndice D se encuentra una relación más amplia de valores de K_{sp}.

EJEMPLO 18.1 Expresiones de la constante del producto de solubilidad para solutos poco solubles

Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para el equilibrio de solubilidad de

(a) Fluoruro de calcio, CaF_2, uno de los productos formados cuando se hace un tratamiento de fluoruro a los dientes.

(b) Arseniato de cobre, $Cu_3(AsO_4)_2$, utilizado como insecticida y fungicida.

Planteamiento

La ecuación para el equilibrio de solubilidad se escribe para un mol del soluto poco soluble. Es decir, se sobreentiende el coeficiente «1» para el soluto poco soluble. Para ajustar la ecuación, se necesitan los coeficientes de los iones en disolución. Entonces, los coeficientes establecen las potencias a las que se elevan las concentraciones de los iones en la expresión de K_{sp}.

Resolución

(a) $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq) \qquad K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$

(b) $Cu_3(AsO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,AsO_4^{\ 3-}(aq) \qquad K_{sp} = [Cu^{2+}]^3[AsO_4^{\ 3-}]^2$

Conclusión

Observe que la concentración del reactivo no está incluida en la expresión de K_{sp}. Recuerde que para la actividad de un sólido o de un líquido no se incluye su concentración en la expresión de la constante de equilibrio.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para **(a)** $MgCO_3$ (uno de los componentes de la dolomita, una variedad de caliza), y **(b)** Ag_3PO_4 (utilizado en emulsiones fotográficas).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un manual de datos incluye $K_{sp} = 1 \times 10^{-7}$ para el hidrogenofosfato de calcio, una sustancia utilizada en los dentífricos y como suplemento alimenticio para animales. Escriba **(a)** la ecuación para el equilibrio de solubilidad y **(b)** la expresión de la constante del producto de solubilidad para este soluto poco soluble.

▲ Algunas sales de calcio, como el fluoruro de calcio y el hidrógeno fosfato de calcio, tienen aplicaciones beneficiosas, pero otras sales de calcio, como el oxalato de calcio (CaC_2O_4), pueden ser perjudiciales. La foto es una imagen de microscopio electrónico de barrido de cristales de oxalato de calcio, un tipo común de piedra de riñón que puede formarse en el riñón humano.

18.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Se obtiene una disolución saturada de MgF_2 manteniendo un exceso de $MgF_2(s)$ en contacto con 1,00 L de agua pura. Cuando se añade 1,00 L extra de agua pura a la mezcla y se restablece el equilibrio, comparado con la disolución saturada original, la $[Mg^{2+}]$ ¿será (a) la misma; (2) dos veces mayor; (c) la mitad; (d) alguna fracción desconocida de la $[Mg^{2+}]$ original? Justifíquelo.

18.2 Relación entre solubilidad y K_{sp}

¿Existe alguna relación entre la constante del producto de solubilidad, K_{sp}, de un soluto y su *solubilidad molar*, su molaridad en una disolución acuosa saturada? Como se muestra en los Ejemplos 18.2 y 18.3, hay una relación definida entre ellos. Como señalaremos en la Sección 18.4, los cálculos que implican la K_{sp} están algo más sujetos a error que los que implican a otras constantes de equilibrio, pero los resultados son adecuados en muchos casos. En el Ejemplo 18.2, partimos de una solubilidad determinada experimentalmente para obtener un valor de K_{sp}.

El caso «contrario» del Ejemplo 18.2 es el cálculo de la solubilidad de un soluto a partir del valor de su K_{sp}. Cuando hacemos esto, como en el Ejemplo 18.3, el resultado es siempre una solubilidad molar, una molaridad. Si necesitamos la solubilidad en otras unidades diferentes de moles por litro, se necesitan otras conversiones, como sucede en el Ejemplo práctico 18.3B.

EJEMPLO 18.2 Cálculo de K_{sp} de un soluto poco soluble a partir de su solubilidad

Un manual de datos incluye la solubilidad del $CaSO_4$ en disolución acuosa a 25 °C como 0,20 g de $CaSO_4$/100 mL. ¿Cuál es el valor de K_{sp} del $CaSO_4$ a 25 °C?

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = ?$$

Planteamiento

Necesitamos un esquema de conversión que empiece averiguando $[Ca^{2+}]$ y $[SO_4{}^{2-}]$, para sustituirlos en la expresión de K_{sp}.

$$\text{g } CaSO_4/100 \text{ mL} \longrightarrow \text{mol } CaSO_4/\text{L} \longrightarrow [Ca^{2+}] \text{ y } [SO_4{}^{2-}] \longrightarrow K_{sp}$$

Resolución

La primera etapa es convertir la masa de $CaSO_4$ en un volumen de 100 mL en la solubilidad molar. Esto se consigue utilizando la inversa de la masa molar del $CaSO_4$ y sustituyendo 100 mL por 0,100 L.

$$\frac{\text{mol } CaSO_4}{\text{L disol. sat.}} = \frac{0{,}20 \text{ g } CaSO_4}{0{,}100 \text{ L disol.}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136 \text{ g } CaSO_4}$$
$$= 0{,}015 \text{ M } CaSO_4$$

Utilizando las relaciones estequiométricas (mostradas en azul), se determinan $[Ca^{2+}]$ y $[SO_4{}^{2-}]$.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}015 \text{ mol } CaSO_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}015 \text{ M}$$

$$[SO_4{}^{2-}] = \frac{0{,}015 \text{ mol } CaSO_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } SO_4{}^{2-}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}015 \text{ M}$$

Finalmente sustituimos estas concentraciones iónicas en la expresión del producto de solubilidad.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4{}^{2-}] = (0{,}015)(0{,}015) = 2{,}3 \times 10^{-4}$$

Conclusión

El valor de K_{sp} determinado aquí es significativamente diferente del valor en la ecuación (18.1). La razón para esta discrepancia es que es necesario considerar las actividades iónicas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un manual de datos incluye la solubilidad en disolución acuosa del AgOCN como 7 mg/100 mL a 20 °C. ¿Cuál es la K_{sp} del AgOCN a 20 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un manual de datos incluye la solubilidad en disolución acuosa del fosfato de litio a 18 °C como 0,034 g de Li_3PO_4/100 mL de disolución. ¿Cuál es la K_{sp} del Li_3PO_4 a 18 °C?

EJEMPLO 18.3 Cálculo de la solubilidad de un soluto poco soluble a partir del valor de su K_{sp}

El yoduro de plomo, PbI_2 es un sólido «insoluble», denso, y amarillo dorado que se utiliza en trabajo ornamental y de bronceado que requiere un color dorado (como oro musivo). Calcule la solubilidad molar del yoduro de plomo en agua a 25 °C, sabiendo que su $K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$.

Planteamiento

La ecuación del equilibrio de solubilidad

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

muestra que por cada mol de PbI_2 que se disuelve, aparecen *un* mol de Pb^{2+} y *dos* moles de I^- en la disolución. Si s representa el número de moles de PbI_2 disueltos por litro de disolución saturada, tenemos

$$[Pb^{2+}] = s \quad \text{y} \quad [I^-] = 2s$$

(continúa)

Resolución

Estas concentraciones también deben satisfacer la expresión de K_{sp}.

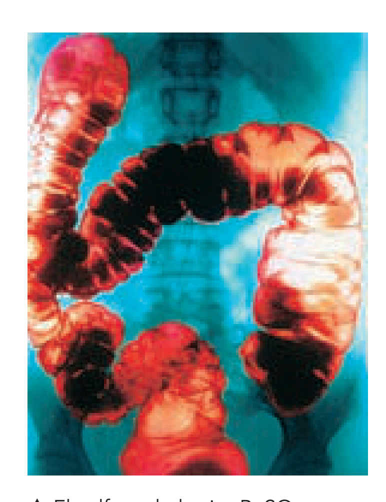
$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (s)(2s)^2 = 7,1 \times 10^{-9}$$
$$4s^3 = 7,1 \times 10^{-9}$$
$$s^3 = 1,8 \times 10^{-9}$$
$$s = (1,8 \times 10^{-9})^{1/3} = 1,2 \times 10^{-3}$$
$$= \text{solubilidad molar del } PbI_2 = 1,2 \times 10^{-3}\,M$$

Conclusión

Una parte clave de este problema es estar seguros de considerar la cantidad correcta de cada una de las especies. En este caso tenemos 2 moles de ion yoduro por cada 1 mol de ion plomo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La constante K_{sp} del $Cu_3(AsO_4)_2$ a 25 °C es $7,6 \times 10^{-36}$. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Cu_3(AsO_4)_2$ en H_2O a 25 °C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos miligramos de $BaSO_4$ se disuelven en una muestra de 225 mL de disolución saturada de $BaSO_4$(aq)? $K_{sp} = 1,1 \times 10^{-10}$.



▲ El sulfato de bario, $BaSO_4$, es un buen absorbente de los rayos X. Como componente de la «papilla de bario», el $BaSO_4$ recubre el tracto intestinal de forma que permite ver este suave tejido cuando se expone a los rayos X. Aunque el ion Ba^{2+}(aq) es venenoso, el $BaSO_4$(s) no es perjudicial debido a su extremadamente baja solubilidad en agua.

18.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

Al comparar las solubilidades molares, ¿es siempre más soluble un soluto con un valor de K_{sp} mayor, que otro con un valor menor?

Si los solutos que se comparan son del mismo tipo, por ejemplo todos son del tipo MX o todos son del tipo MX_2, sus solubilidades molares estarán relacionadas de la misma forma que sus valores de K_{sp}. Es decir, el soluto con el valor mayor de K_{sp} tendrá la solubilidad molar mayor. Así, AgCl ($K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$) es más soluble que AgBr ($K_{sp} = 5,0 \times 10^{-13}$). Para este tipo de solutos, la solubilidad molar es $s = \sqrt{K_{sp}}$.

Si los solutos *no* son del mismo tipo, habrá que calcular, o al menos estimar, cada una de las solubilidades molares y comparar los resultados. Así, aunque su constante del producto de solubilidad sea menor, Ag_2CrO_4 ($K_{sp} = 1,1 \times 10^{-12}$) es *más soluble* que el AgCl ($K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$). Para el Ag_2CrO_4, la solubilidad molar es $s = (K_{sp}/4)^{1/3} = 6,5 \times 10^{-5}$ M, mientras que para el AgCl es $s = \sqrt{K_{sp}} = 1,3 \times 10^{-5}$ M.

18.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

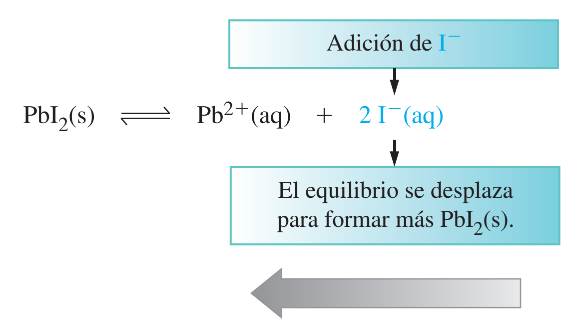
De los compuestos CaF_2, $CaCl_2$, AgF y AgCl, ¿cuál debe considerarse insoluble? Justifíquelo.

18.3 Efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad

En los Ejemplos 18.2 y 18.3, los iones de las disoluciones saturadas procedían de una fuente *única*, el soluto sólido puro. Suponga que a la disolución saturada de PbI_2 del Ejemplo 19.3, le añadimos algo de I^-, un *ion común* procedente de una fuente como el KI(aq). La situación es muy similar a aquella en la que nos encontramos por primera vez, el efecto del ion común en el Capítulo 17.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una mezcla en equilibrio responde a un aumento en la concentración de uno de los reactivos, con un desplazamiento en el sentido en que se consume dicho reactivo. En el equilibrio de solubilidad del yoduro de

plomo(II), si se añade algo del ion común I^-, se favorece la reacción inversa, conduciendo a un nuevo equilibrio.

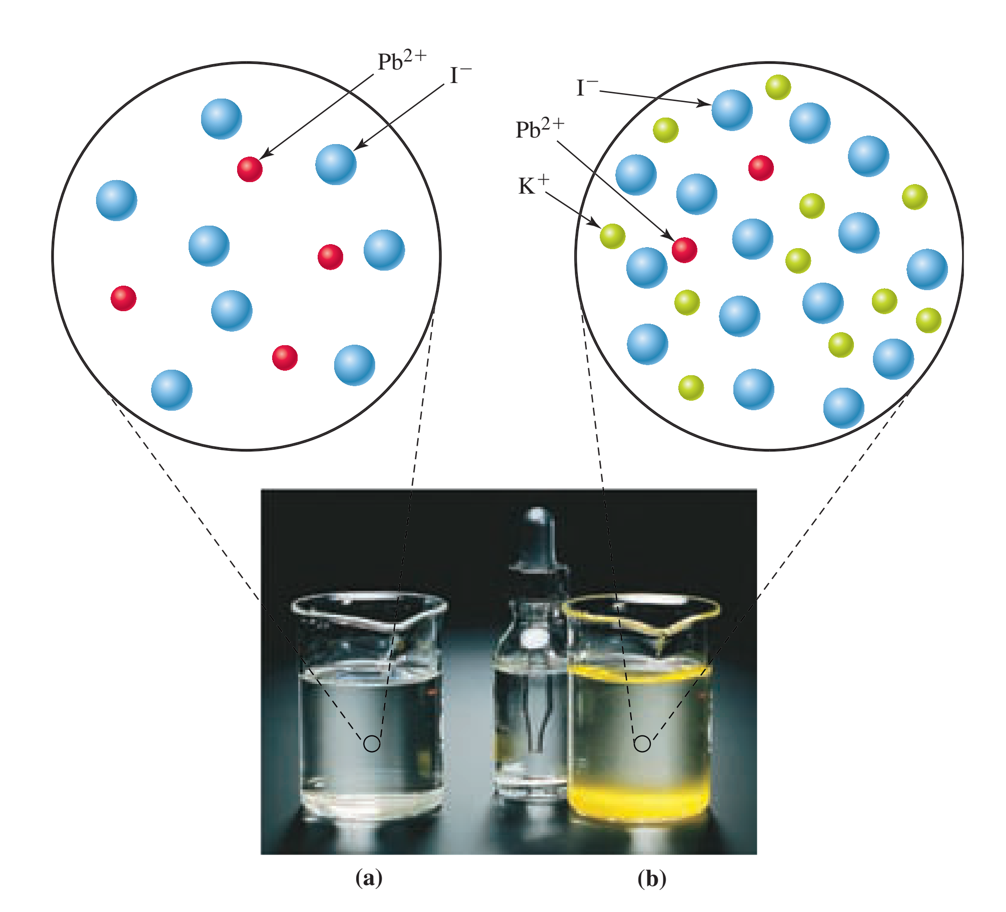


La adición del ion común desplaza el equilibrio de un compuesto iónico poco soluble hacia el compuesto sin disolver, produciéndose más precipitado. Por tanto, la solubilidad del compuesto se reduce.

La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que proporcione un ion común.

El efecto del ion común se ilustra en la Figura 18.1, y se aplica cuantitativamente en el Ejemplo 18.4.

La solubilidad del PbI_2 en presencia de I^- 0,10 M, calculada en el Ejemplo 18.4, es aproximadamente 2000 veces menor que en agua pura (*véase* el Ejemplo 18.3). Al resolver el Ejemplo práctico 18.4A, se puede ver que al añadir Pb^{2+} la reducción de la solubilidad del PbI_2 no es tan acusada como la del I^-, pero a pesar de todo es significativa.



◀ Aquí, el K^+ no participa en el proceso y generalmente no se incluye en las ecuaciones de solubilidad. Dichos iones deben estar presentes siempre para asegurar la neutralidad eléctrica de la disolución. A estos iones en ocasiones se les conoce como «iones espectadores».

◀ FIGURA 18.1
Efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad
(a) La disolución saturada transparente del yoduro de plomo(II), filtrada a partir de una disolución con un exceso de soluto sin disolver. **(b)** Cuando se añade un pequeño volumen de una disolución concentrada de KI (que contiene el ion común I^-), precipita una pequeña cantidad de PbI2(s). Un ion común reduce la solubilidad de un soluto poco soluble.

EJEMPLO 18.4 Cálculo de la solubilidad de un soluto poco soluble en presencia de un ion común

¿Cuál es la solubilidad molar del PbI_2 en KI(aq) 0,10 M?

Planteamiento

Para resolver este problema vamos a establecer una tabla ICE con *s* en lugar de *x* para representar los cambios de las concentraciones. Considere una disolución saturada de PbI_2, pero en lugar de usar agua pura como disolvente, utilizaremos KI(aq) 0,10 M. Así, empezamos con $[I^-] = 0{,}10$ M. Ahora *s* representa la cantidad de PbI_2 en moles que se disuelve para producir 1 L de disolución saturada. Las concentraciones adicionales que aparecen en esta disolución son *s* mol de Pb^{2+}/L y 2*s* mol de I^-/L.

Resolución

La tabla ICE es

	$PbI_2(s) \rightleftharpoons$	$Pb^{2+}(aq)$	$+ \; 2\,I^-(aq)$
conc. inicial, M:			0,10
a partir de PbI_2, M:		s	$2s$
conc. equil, M:		s	$(0{,}10 + 2s)$

Debe cumplirse la relación habitual de K_{sp}.

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (s)(0.10 + 2s)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Para simplificar la resolución de esta ecuación, vamos a suponer que *s* es mucho más pequeña que 0,10 M, de forma que $0{,}10 + 2s \approx 0{,}10$.

$$s(0{,}10)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

$$s = \frac{7{,}1 \times 10^{-9}}{(0{,}10)^2} = 7{,}1 \times 10^{-7}\,\text{M} = \text{solubilidad molar del } PbI_2$$

Conclusión

La simplificación está bien justificada: $7{,}1 \times 10^{-7}$ es mucho más pequeño que 0,10.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la solubilidad molar del PbI_2 en $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,10 M? (*Sugerencia*: ¿con la concentración de qué ion está relacionada la solubilidad?)

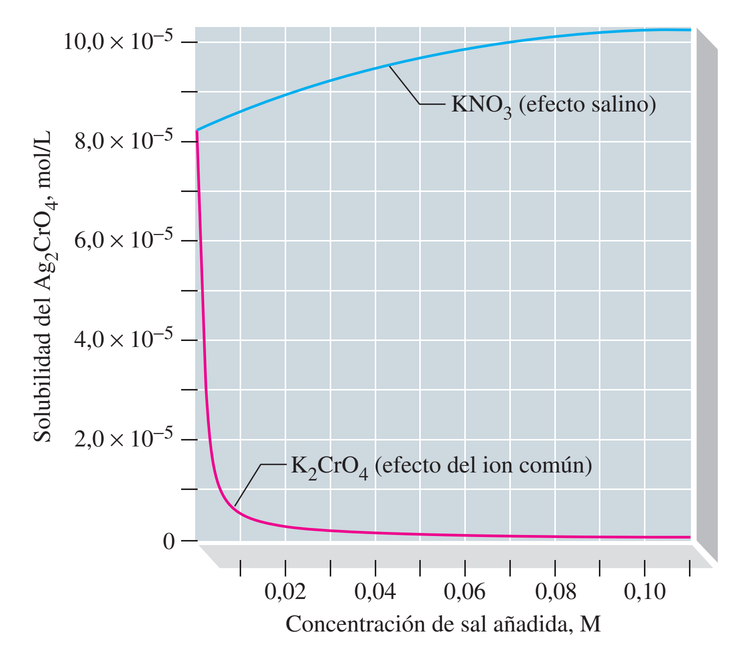
EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en una disolución reguladora con pH = 8,20?

Un error frecuente de los estudiantes al resolver problemas como el del Ejemplo 18.4 es duplicar la concentración del ion común, por ejemplo, escribiendo $[I^-] = (2 \times 0{,}10)$ M en lugar de $[I^-] = 0{,}10$ M. Aunque es cierto que en *cualquier* disolución acuosa de PbI_2, la $[I^-]$ obtenida a partir de PbI_2 debe ser *doble* que la molaridad del PbI_2, la $[I^-]$ que procede de un electrolito fuerte soluble está determinada solo por la molaridad del electrolito fuerte. Así, la $[I^-]$ en KI(aq) 0,10 M es 0,10 M. En una disolución de KI(aq) 0,10 M que también está saturada de PbI_2, la concentración *total* es $[I^-] = (0{,}10 + 2s)$ M. En resumen, no existe relación entre la estequiometría de la disolución del PbI_2, que requiere un factor de 2 para establecer $[I^-]$, y la del KI que no lo requiere.

18.4 Limitaciones del concepto de K_{sp}

► La diferencia entre la concentración estequiométrica y la concentración efectiva aumenta a medida que se disuelve más soluto en el disolvente. En una disolución ideal en la que no hay interacciones entre las partículas del soluto es donde las concentraciones estequiométrica y efectiva son iguales. Estas interacciones aumentan a medida que se disuelve más soluto.

Hemos utilizado repetidamente el término *poco soluble* para describir los solutos correspondientes a las expresiones de K_{sp}. Se puede cuestionar si podemos escribir las expresiones de K_{sp} para compuestos iónicos moderadamente solubles o muy solubles, como el NaCl, HNO_3 y NaOH. La respuesta es que sí podemos, pero la K_{sp} debe expresarse en función de las *actividades* de los iones en lugar de sus concentraciones. En disoluciones iónicas con concentraciones de moderadas a altas, las actividades y concentraciones no son iguales (*recuerde* la Sección 13.9). Por ejemplo, en KCl(aq) 0,1 M la actividad es aproximadamente el 24 por ciento de la molaridad. Si no podemos utilizar las molaridades en lugar de actividades, se pierde gran parte de la simplicidad del concepto de pro-



◀ FIGURA 18.2
Comparación del efecto del ion común y el efecto salino en la solubilidad molar del Ag2CrO4.
La presencia de los iones CrO_4^{2-} procedentes del K_2CrO_4(aq), reduce la solubilidad del Ag_2CrO_4 en un factor aproximado de 35 en el intervalo de concentración mostrado (de 0 a 0,10 M de sal añadida). En este mismo intervalo de concentración, la solubilidad del Ag_2CrO_4 aumenta por la presencia de iones no comunes, o diferentes del KNO_3, pero solamente alrededor del 25%.

ducto de solubilidad. Así, los valores de K_{sp} normalmente se limitan a solutos poco solubles (prácticamente insolubles), y se utilizan las molaridades de los iones en lugar de actividades. Además, el concepto de K_{sp} tiene otras limitaciones que se discuten en las siguientes secciones.

Efecto del ion diferente o «no común». El efecto salino

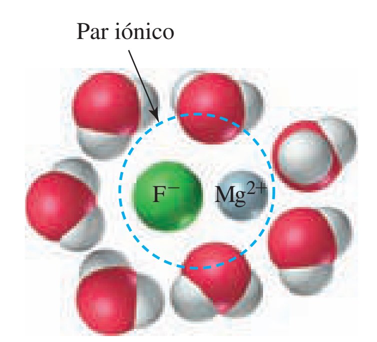
Hemos analizado el efecto de los iones comunes sobre el equilibrio de solubilidad, pero ¿qué efecto tienen los iones *diferentes* a los implicados en el equilibrio, sobre la solubilidad del soluto? El efecto de los iones «no comunes» o *iones diferentes* no es tan acusado como el efecto el ion común. Además, los iones no comunes tienden a aumentar en lugar de disminuir la solubilidad. Al aumentar la concentración iónica total de la disolución, las atracciones entre iones son más importantes. Las *actividades*, concentraciones efectivas, *son más pequeñas* que las concentraciones medidas o estequiométricas. Esto significa que deben aparecer concentraciones más altas de los iones implicados en el proceso de disolución, antes de establecerse el equilibrio, y *la solubilidad aumenta.* En la Figura 18.2 se comparan los efectos de los iones comunes y no comunes.

El efecto del ion diferente, se denomina más frecuentemente **efecto salino.** Debido al efecto salino, el valor numérico de una K_{sp} expresada en molaridades, variará en función de la atmósfera iónica. La mayoría de los valores tabulados de K_{sp} se basan en actividades en lugar de molaridades, evitando así el problema el efecto salino.

Disociación incompleta del soluto en iones

Al realizar los cálculos que implican valores de K_{sp} y solubilidades, hemos supuesto que todo el soluto disuelto aparece en disolución como cationes y aniones separados, pero este supuesto con frecuencia no es válido. El soluto puede no ser iónico al 100 por cien, y parte del soluto podría estar en forma molecular en la disolución. Otra alternativa es que algunos iones de la disolución pueden unirse formando **pares iónicos**. Un par iónico consiste en dos iones con carga opuesta que se mantienen juntos por atracción electrostática entre los iones. Por ejemplo, en una disolución saturada de fluoruro de magnesio, aunque la mayor parte del soluto existe como iones Mg^{2+} y F^-, también existen pares iónicos MgF^+.

Al formarse los pares iónicos, se reducen las concentraciones de los iones disociados siendo menores que las estequiométricas esperadas. Así, aunque la solubilidad medida del MgF_2 es aproximadamente 4×10^{-3} M, no podemos suponer que $[Mg^{2+}] = 4 \times 10^{-3}$ M, y que $[F^-] = 8 \times 10^{-3}$ M, porque parte de los iones Mg^{2+} y F^- se encuentran formando pa-



▲ Un par iónico, MgF^+ en una disolución acuosa de fluoruro de magnesio. Las moléculas de agua que rodean el par iónico forman lo que se conoce como una caja (o jaula) de disolvente.

res iónicos. Esto significa que debe aumentar la cantidad de soluto disuelto, para que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a K_{sp}, haciendo que la solubilidad del soluto sea mayor que la esperada a partir del valor de K_{sp}.

La formación de pares iónicos aumenta cuando la atracción electrostática entre los aniones y cationes aumenta. Por este motivo, la formación de pares iónicos probablemente será mayor cuando los cationes y aniones de la disolución lleven cargas múltiples, por ejemplo, Mg^{2+} y SO_4^{2-}.

Equilibrios simultáneos

La reacción reversible entre un soluto sólido y sus iones en disolución acuosa nunca es el único proceso que ocurre. Al menos también se produce la autodisociación del agua, aunque generalmente podemos ignorarla. Otros posibles procesos incluyen reacciones entre los iones de soluto y otras especies en disolución. Dos posibilidades son reacciones ácido-base (*véase* la Sección 18.7) y la formación de complejos (*véase* la Sección 18.8). Los cálculos basados en la expresión de K_{sp} pueden ser erróneos si no se tienen en cuenta otros procesos en equilibrio que se producen simultáneamente con el equilibrio de la disolución. Nos hemos encontrado la disolución del PbI_2(s) varias veces ya en este capítulo. Sin embargo, el proceso de disolución es, de hecho, bastante más complejo de lo que se ha visto. Como se sugiere más adelante, hay muchos procesos que compiten:

$$PbI^+(aq) + I^-(aq)$$

$$PbI_4^{2-}(aq) \underset{+I^-}{\overset{-I^-}{\rightleftharpoons}} PbI_3^-(aq) \underset{+I^-}{\overset{-I^-}{\rightleftharpoons}} PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

$$PbI_2(aq)$$

Evaluación de las limitaciones de K_{sp}

Vamos a establecer la importancia de los efectos discutidos en esta sección, algunos de los cuales se aplicarán al $CaSO_4$. Recuerde que en el Ejemplo 18.2 calculamos K_{sp} para el $CaSO_4$ a partir de la solubilidad experimental. El resultado fue $K_{sp} = 2{,}3 \times 10^{-4}$. Este valor es alrededor de 25 veces mayor que el valor incluido en la Tabla 18.1, que es $K_{sp} = 9{,}1 \times 10^{-6}$.

Estos resultados tan dispares para el $CaSO_4$ son comprensibles. El valor de K_{sp} en la Tabla 18.1 se basa en las actividades de los iones, mientras que el valor de K_{sp} calculado a partir de la solubilidad determinada experimentalmente se basa en las concentraciones de los iones suponiendo disociación completa del soluto en iones y no en la formación de pares iónicos. Continuaremos sustituyendo actividades por molaridades de los iones y el caso del $CaSO_4$ indica simplemente que algunos de nuestros resultados, aunque se encuentren dentro del orden de magnitud adecuado (es decir, dentro de un factor de 10 o 100), pueden no ser muy exactos. Estos cálculos del orden de magnitud, sin embargo, nos permiten hacer algunas predicciones y aplicar el concepto de K_{sp} en algunos casos útiles.

18.5 Criterios para la precipitación y precipitación completa

El yoduro de plata es un compuesto sensible a la luz, utilizado en películas fotográficas y en la siembra de nubes para producir lluvia. Su equilibrio de solubilidad y su K_{sp} se representan como

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = 8{,}5 \times 10^{-17}$$

Suponga que mezclamos disoluciones de $AgNO_3(aq)$ y $KI(aq)$ para obtener una disolución mezcla que tiene $[Ag^+] = 0{,}010$ M y $[I^-] = 0{,}015$ M. Esta disolución, ¿es saturada, no saturada o sobresaturada?

Recuerde el cociente de reacción, Q, que se introdujo en el Capítulo 15. Tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio, pero utiliza concentraciones iniciales en lugar de las concentraciones del equilibrio. Inicialmente,

$$Q_{sp} = [Ag^+]_{inic} \times [I^-]_{inic} = (0{,}010)(0{,}015) = 1{,}5 \times 10^{-4} > K_{sp}$$

Si $Q_{sp} > K_{sp}$ indica que las concentraciones de Ag^+ y I^- son mayores de las que habría en una disolución saturada y debería producirse una reacción neta hacia la izquierda. La disolución está *sobresaturada.* Como ocurre, en general en las disoluciones sobresaturadas, el exceso de AgI debe precipitar desde la disolución. Si $Q_{sp} < K_{sp}$, la disolución sería *no saturada* y no se formaría ningún precipitado desde la disolución.

En los equilibrios de solubilidad, $\mathbf{Q_{sp}}$ se denomina generalmente **producto iónico** porque tiene la forma del producto de las concentraciones de los iones elevadas a las potencias adecuadas. El criterio para determinar si los iones de una disolución se combinan para formar un precipitado requiere la comparación del producto iónico con K_{sp}.

- La precipitación *ocurre* si $Q_{sp} > K_{sp}$
- La precipitación *no puede ocurrir* si $Q_{sp} < K_{sp}$
- La disolución está saturada si $Q_{sp} = K_{sp}$

Estos criterios se ilustran en la Figura 18.3 y en el Ejemplo 18.5. El ejemplo resalta el siguiente punto importante: *antes de aplicar el criterio de la precipitación debe considerarse cualquier dilución que pueda producirse.*

Se considera que la precipitación de un soluto es completa solamente si la cantidad que permanece en disolución es muy pequeña. En la mayor parte de las aplicaciones, una regla útiles que la precipitación es completa si ha precipitado el 99,9 por ciento o más de un ion determinado, quedando menos del 0,1 por ciento del ion en disolución. En el Ejemplo 18.6 calcularemos la concentración de Mg^{2+} que permanece en una disolu-

(a)

(b)

▲ FIGURA 18.3
Aplicación de los criterios de precipitación en una disolución. Ilustración del Ejemplo 18.5
(a) Cuando se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M, al principio se forma un precipitado porque se supera el valor de K_{sp} en las proximidades de las gotas. **(b)** Cuando el KI se mezcla uniformemente en el $Pb(NO_3)_2(aq)$, no se alcanza el valor de K_{sp} y el precipitado se redisuelve. El criterio para la precipitación debe aplicarse *después* de producida la dilución.

ción en la que ha precipitado $Mg(OH)_2(s)$. Compararemos esta concentración remanente de $[Mg^{2+}]$ con la concentración inicial de $[Mg^{2+}]$, para determinar si la precipitación ha sido completa.

EJEMPLO 18.5 Criterio a la precipitación de un soluto poco soluble

Se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M. ¿Se formará un precipitado de yoduro de plomo(II)? (Suponga que 1 gota = 0,05 mL.)

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Planteamiento

Necesitamos comparar el producto $[Pb^{2+}][I^-]^2$ formulado para las concentraciones iniciales, con el valor de K_{sp} del PbI_2. Para $[Pb^{2+}]$, la dilución producida al añadir 3 gotas (0,15 mL = 0,00015 L) a 0,100 L de disolución es despreciable y simplemente podemos utilizar 0,010 M. Sin embargo, para $[I^-]$ debemos considerar la gran reducción de la concentración que se produce cuando se diluyen tres gotas de KI(aq) 0,20 M en 100,0 mL.

Resolución

Cálculo de la dilución

$$\text{cantidad de } I^- = 3\text{ gotas} \times \frac{0{,}05\text{ mL}}{1\text{ gota}} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} \times \frac{0{,}20\text{ mol KI}}{\text{L}} \times \frac{1\text{ mol } I^-}{1\text{ mol KI}} = 3 \times 10^{-5}\text{ mol } I^-$$

$$\text{Volumen total} = 0{,}1000\text{ L} + \left(3\text{ gotas} \times \frac{0{,}05\text{ mL}}{\text{gota}} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}}\right) = 0{,}1002\text{ L}$$

$$[I^-] = \frac{3 \times 10^{-5}\text{ mol } I^-}{0{,}1002\text{ L}} = 3 \times 10^{-4}\text{ M}$$

Aplicación del criterio de la precipitación

$$Q_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}010)(3 \times 10^{-4})^2 = 9 \times 10^{-10}$$

Como el valor de 9×10^{-10} para Q_{sp} es *menor que* el de K_{sp} de $7{,}1 \times 10^{-9}$, llegamos a la conclusión que el $PbI_2(s)$ *no* precipitará.

Conclusión

En este cálculo, y en otros problemas similares, debe considerarse cualquier posible dilución antes de aplicar los criterios de precipitación. Observe que la adición de tres gotas de KI(aq) no cambia el valor de $[Pb^{2+}]$: 0,010 M × (0,1000 L/0,1002 L) = 0,010 M (con dos cifras significativas).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de una disolución 0,010 M de $AgNO_3$. ¿Se formará un precipitado de yoduro de plata?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En el Ejemplo 18.5 vimos que un volumen de 3 gotas de KI 0,20 M no es suficiente para producir la precipitación en 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M. ¿Cuántas gotas son necesarias, como mínimo, para producir el primer precipitado?

EJEMPLO 18.6 Comprobación de la precipitación completa

En un proceso comercial en el que se obtiene magnesio a partir del agua de mar, la primera etapa implica la precipitación de Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$. La concentración del ion magnesio en el agua de mar es aproximadamente 0,059 M. Si se trata una muestra de agua de mar en la que $[OH^-]$ se mantiene a $2{,}0 \times 10^{-3}$ M, **(a)** ¿cuál será la $[Mg^{2+}]$ que permanece en la disolución cuando termina la precipitación, ($K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$)? **(b)** ¿Podemos decir que la precipitación de $Mg(OH)_2(s)$ es completa en estas condiciones?

Planteamiento

En el apartado (a) de este ejemplo se compara el Q_{sp} de la disolución con el valor conocido de K_{sp} para el $Mg(OH)_2$ para determinar si tiene lugar la precipitación. Si es así, la precipitación de $Mg(OH)_2$ continuará mientras que el producto iónico supere a K_{sp} y terminará cuando iguale a K_{sp}.

En el momento en que el producto iónico iguala a K_{sp}, cualquiera que sea el valor de $[Mg^{2+}]$ en la disolución permanece en la disolución. En el apartado (b) es necesario comparar la cantidad de Mg^{2+} que permanece después de la precipitación con la cantidad original.

Resolución

(a) No hay duda de que la precipitación se producirá, porque el producto iónico, $Q_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}059)(2{,}0 \times 10^{-3})^2 = 2{,}4 \times 10^{-7}$, supera a K_{sp}.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = [Mg^{2+}](2{,}0 \times 10^{-3})^2 = 1{,}8 \times 10^{-11} = K_{sp}$$

$$[Mg^{2+}]_{remanente} = \frac{1{,}8 \times 10^{-11}}{(2{,}0 \times 10^{-3})^2} = 4{,}5 \times 10^{-6}\,M$$

(b) En el agua de mar, $[Mg^{2+}]$ se reduce de 0,059 M a $4{,}5 \times 10^{-6}$ M como resultado de la reacción de precipitación. Expresado como porcentaje,

$$\%[Mg^{2+}]_{remanente} = \frac{4{,}5 \times 10^{-6}\,M}{0{,}059\,M} \times 100\% = 0{,}0076\%$$

Como queda menos del 0,1 por ciento de Mg^{2+}, concluimos que la precipitación es prácticamente completa.

Conclusión

Puesto que $[OH^-]$ se mantiene a un valor constante, el cálculo de $[Mg^{2+}]_{remanente}$ es sencillo. Un método de mantener $[OH^-]$ constante durante una precipitación es realizar la precipitación a partir de una disolución reguladora. Si $[OH^-]$ fuera inicialmente $2{,}0 \times 10^{-3}$ M pero sin ninguna fuente de OH^- que permita reponerlos, $[Mg^{2+}]_{remanente}$ debería ser 0,058 M. Compruebe este resultado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La concentración de Ca^{2+} en el agua de mar suele ser 0,010 M. ¿Se producirá la precipitación completa de $Ca(OH)_2$ en una muestra de agua del mar en la que $[OH^-]$ se mantiene a 0,040 M?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué valor de $[OH^-]$ debe mantenerse en una disolución, si después de la precipitación de Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$, la concentración remanente de Mg^{2+} se encuentra en un nivel de 1 μg de Mg^{2+}/L?

18.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué condiciones favorecen la precipitación completa?

Los factores clave para determinar si en una concentración, el ion de interés está prácticamente eliminado de la disolución en una precipitación, son (1) el valor de K_{sp}, (2) la concentración inicial del ion de interés, y (3) la concentración del ion común. En general, la precipitación completa está favorecida por

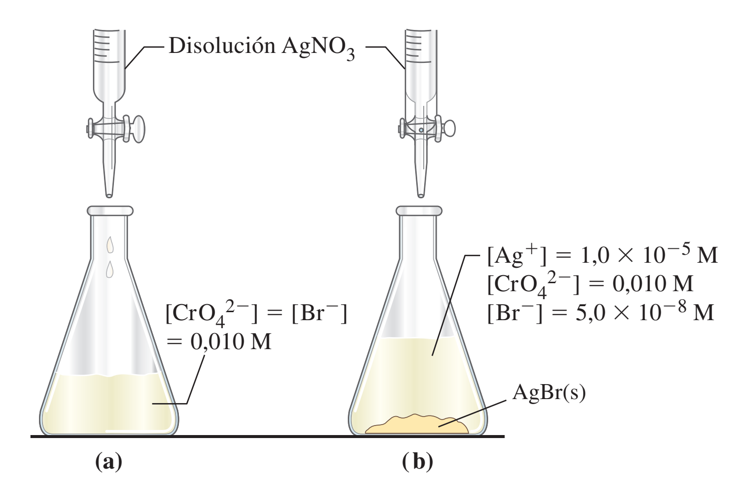
- *Un valor muy pequeño de K_{sp}.* (La concentración del ion en disolución será muy pequeña.)
- *Una concentración inicial alta del ion de interés.* (La concentración del ion en disolución será solo una pequeña fracción del valor inicial.)
- *Una concentración de ion común mucho mayor que la del ion de interés.* (La concentración del ion común permanecerá casi constante durante la precipitación.)

18.6 Precipitación fraccionada

Si se añade un gran exceso de $AgNO_3(s)$ a una disolución que contiene los iones CrO_4^{2-} y Br^-, se obtiene una mezcla de precipitados de $Ag_2CrO_4(s)$ y $AgBr(s)$. Sin embargo hay una forma de añadir $AgNO_3$ que hará que precipite $AgBr(s)$ pero dejará el CrO_4^{2-} en disolución.

La **precipitación fraccionada** es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante la utilización adecuada de ese reactivo: *un ion precipita mientras que el otro o los otros permanecen en disolución*. La condición principal para una buena precipitación fraccionada es que haya

◀ La precipitación fraccionada se denomina también *precipitación selectiva*.



▶ FIGURA 18.4
Precipitación fraccionada. Ilustración del Ejemplo 18.7
(a) Se añade lentamente AgNO3(aq) a una disolución 0,010 M en Br^- y 0,010 M en CrO_4^{2-}.
(b) Prácticamente todo el Br^- ha precipitado como AgBr(s) amarillo pálido, con $[Br^-]$ en la disolución = $5{,}0 \times 10^{-8}$ M. El precipitado pardo-rojizo de Ag_2CrO_4(s) va a empezar a precipitar.

una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar. (Normalmente esto significa una diferencia significativa en sus valores de K_{sp}). La clave de esta técnica es la adición lenta, por ejemplo con una bureta, de una disolución concentrada del reactivo precipitante a la disolución donde debe producirse la precipitación (*véase* la Figura 18.4).

En el Ejemplo 18.7 se considera la separación del CrO_4^{2-}(aq) y Br^- (aq) mediante la utilización de Ag^+(aq).

EJEMPLO 18.7 Separación de iones por precipitación fraccionada

Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución que tiene $[CrO_4^{2-}] = 0{,}010$ M y $[Br^-] = 0{,}010$ M.

(a) Demuestre que el AgBr(s) precipitará antes que el Ag_2CrO_4(s).

(b) ¿Cuándo empieza a precipitar el Ag_2CrO_4(s)?, ¿cuál es la $[Br^-]$ que queda en la disolución?

(c) ¿Es factible la separación completa de Br^-(aq) y CrO_4^{2-}(aq) por precipitación fraccionada?

Planteamiento

Primero, se escriben las ecuaciones para los equilibrios de solubilidad y se buscan los valores correspondientes de K_{sp},

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-12}$$
$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

A continuación se determina la concentración de ion plata necesaria para precipitar AgBr(s) o Ag_2CrO_4(s). El que requiere la menor cantidad de ion plata será la que precipite primero. La formación del primer precipitado ayuda a mantener $[Ag^+]$ por debajo de la concentración necesaria para formar el segundo precipitado; sin embargo, $[Ag^+]$ aumentará lentamente y, finalmente, se formará el segundo precipitado. Podemos utilizar el valor de $[Ag^+]$ en el momento en que comienza la formación del segundo precipitado para calcular $[Br^-]$ y $[CrO_4^{2-}]$ y determinar si es posible la separación completa, es decir, cuando el 99,9 por ciento del ion bromuro ha precipitado.

Resolución

(a) Los valores de $[Ag^+]$ necesarios para empezar la precipitación son

ppdo de AgBr: $$Q_{sp} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+](0{,}010) = 5{,}0 \times 10^{-13} = K_{sp}$$
$$[Ag^+] = 5{,}0 \times 10^{-11}\,M$$

ppdo de Ag_2CrO_4: $$Q_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2(0{,}010)$$
$$= 1{,}1 \times 10^{-12} = K_{sp}$$
$$[Ag^+]^2 = 1{,}1 \times 10^{-10} \quad y \quad [Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}\,M$$

Como la $[Ag^+]$ necesaria para empezar la precipitación del AgBr(s) es mucho menor que la correspondiente al Ag_2CrO_4(s), el AgBr(s) precipita primero. Mientras que se está formando el AgBr(s), la concentración de ion plata solo puede aproximarse lentamente al valor necesario para la precipitación del Ag_2CrO_4(s).

(b) Mientras precipita el AgBr(s), la $[Br^-]$ disminuye gradualmente; esto permite aumentar a $[Ag^+]$. Cuando $[Ag^+]$ llega a $1{,}0 \times 10^{-5}$ M, empieza la precipitación del $Ag_2CrO_4(s)$. Para determinar $[Br^-]$ en el momento en que $[Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M, utilizamos K_{sp} del AgBr y obtenemos $[Br^-]$.

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (1{,}0 \times 10^{-5})[Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

$$[Br^-] = \frac{5{,}0 \times 10^{-13}}{1{,}0 \times 10^{-5}} = 5{,}0 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

(c) Antes de empezar a precipitar el $Ag_2CrO_4(s)$, la $[Br^-]$ habrá disminuido desde $1{,}0 \times 10^{-2}$ M a $5{,}0 \times 10^{-8}$ M. Prácticamente todo el Br^- habrá precipitado como AgBr(s), mientras que el CrO_4^{2-} permanece en disolución. La precipitación fraccionada es factible para separar mezclas de Br^- y CrO_4^{2-}.

Conclusión

Aunque los productos de solubilidad de estos dos compuestos tienen valores parecidos, se ha conseguido separar los dos iones. El concepto de precipitación fraccionada se utiliza para separar e identificar iones desconocidos en la disolución.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución con $[Cl^-] = 0{,}115$ M y $[Br^-] = 0{,}264$ M. ¿Cuál es el porcentaje de Br^- que permanece sin precipitar en el momento en que el AgBr(s) empieza a precipitar?

$$\text{AgCl:}\quad K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10} \qquad \text{AgBr:}\quad K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una disolución tiene $[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = 0{,}10$ M. Utilice los datos del Apéndice D para elegir el mejor reactivo de precipitación para separar estos dos iones. ¿Cuál es la concentración del primer ion que precipita cuando empieza a precipitar el segundo ion?

18.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la precipitación fraccionada representada en la Figura 18.4 y descrita en el Ejemplo 18.7, no se indica la concentración utilizada del $AgNO_3$(aq). ¿No importa la concentración? Explíquelo.

18.7 Solubilidad y pH

El pH de una disolución puede afectar mucho a la solubilidad de una sal. Esto es especialmente acusado cuando el anión de la sal es la base conjugada de un ácido débil o la misma base OH^-. Un ejemplo interesante es el $Mg(OH)_2$, muy insoluble, cuya suspensión en agua es un antiácido conocido como leche de magnesia. Una **suspensión** es un fluido heterogéneo que contiene partículas sólidas que son suficientemente grandes para la sedimentación y, a diferencia de los coloides, se depositan. Los iones hidróxido procedentes del hidróxido de magnesio disuelto reaccionan con los iones hidronio (en el ácido del estómago) para formar agua.

▲ Leche de magnesia, una suspensión acuosa de $Mg(OH)_2$(aq).

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad \textbf{(18.2)}$$

$$OH^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(18.3)}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier se espera que la reacción (18.2) se desplace hacia la derecha, es decir, se disuelve más $Mg(OH)_2$ para reemplazar los iones OH^- eliminados por la reacción de neutralización (18.3). Puede obtenerse la ecuación iónica neta multiplicando por dos la ecuación (18.3) y sumando la ecuación (18.2). Al mismo tiempo que hacemos esto, podemos aplicar el método de combinación de constantes de equilibrio que aprendimos en la Sección 15.3. El resultado es

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + \cancel{2\,OH^-(aq)} \qquad K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

$$\cancel{2\,OH^-(aq)} + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons 4\,H_2O(l) \qquad K' = 1/K_w^2 = 1{,}0 \times 10^{28}$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad \textbf{(18.4)}$$

$$K = K_{sp}/K_w^2 = 1{,}8 \times 10^{-11} \times 1{,}0 \times 10^{28} = 1{,}8 \times 10^{17}$$

► En general, una sal insoluble en agua de un ácido débil puede disolverse mediante un ácido, pero no la sal insoluble en agua de un ácido fuerte.

► Las expresiones de la constante de equilibrio pueden combinarse. *Véase* la Sección 15.3.

El valor grande de K para la reacción (18.4) indica que en disolución ácida reaccionará una cantidad mayor de $Mg(OH)_2$ que en agua pura.

Otros solutos poco solubles que tiene aniones básicos (como $ZnCO_3$, MgF_2 y CaC_2O_4) también son más solubles en disoluciones *ácidas*. Para estos solutos, podemos escribir las ecuaciones iónicas netas de los equilibrios de solubilidad y los valores correspondientes de K, basados en K_{sp}, de los solutos y K_a de los ácidos conjugados de los aniones.

Aunque el $Mg(OH)_2$ es soluble en disolución ácida, no es soluble en disoluciones moderada o fuertemente básicas. En el Ejemplo 18.8 calculamos $[OH^-]$ en una disolución de la base débil NH_3 y después utilizamos el criterio de precipitación para ver si precipita el $Mg(OH)_2(s)$. En el Ejemplo 18.9, determinamos cómo ajustar $[OH^-]$ para evitar la precipitación del $Mg(OH)_2(s)$. Este ajuste se hace añadiendo NH_4^+ al $NH_3(aq)$, obteniendo de esta manera una disolución *reguladora*.

18.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿A qué afectará más la adición de un ácido fuerte o de una base fuerte: a la solubilidad del CaF_2 o a la solubilidad del $CaCl_2$? Justifique la respuesta.

EJEMPLO 18.8 Formación de un precipitado en una disolución en la que también hay un equilibrio de disociación

¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,010 M en $MgCl_2$ y además 0,10 M en NH_3?

Planteamiento

La clave aquí es comprender que $[OH^-]$ viene determinada por la disociación del $NH_3(aq)$.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Resolución

Si utilizamos el esquema habitual, los valores en el equilibrio son $x = [NH_4^+] = [OH^-]$ y $[NH_3] = (0{,}10 - x) \approx 0{,}10$. A continuación obtenemos

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1{,}8 \times 10^{-6} \qquad x = [OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora podemos plantear de nuevo la cuestión original: ¿precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución en la que $[Mg^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ M y $[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M? Debemos comparar el producto iónico, Q_{sp} con K_{sp}.

$$Q_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1{,}0 \times 10^{-2})(1{,}3 \times 10^{-3})^2$$
$$= 1{,}7 \times 10^{-8} > K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

Debería producirse la precipitación.

Conclusión

En este ejemplo el equilibrio de disociación se identificó con facilidad. Busque siempre los aniones y cationes de las sales que pueden formar un equilibrio de disociación (p. ej., a través de hidrólisis).

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución 0,010 M en $MgCl_2(aq)$ y también 0,10 M en $NaC_2H_3O_2$? $K_{sp}[Mg(OH)_2] = 1{,}8 \times 10^{-11}$; $K_a(HC_2H_3O_2) = 1{,}8 \times 10^{-5}$. (*Sugerencia*: ¿Cuál es la expresión de equilibrio que establece $[OH^-]$ en la disolución?)

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Precipitará el $Fe(OH)_3$ en una disolución 0,013 M en iones Fe^{3+} en una disolución reguladora 0,150 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,250 M en $NaC_2H_3O_2$?

EJEMPLO 18.9 Control de la concentración de un ion para obtener o evitar la formación de un precipitado

¿Qué valor de $[NH_4^+]$ debe mantenerse para impedir la precipitación del $Mg(OH)_2$ en una disolución 0,010 M $MgCl_2$ y 0,10 M NH_3?

Planteamiento

El valor máximo del producto iónico, Q_{sp}, antes de la precipitación es $1{,}8 \times 10^{-11}$, el valor de K_{sp} del $Mg(OH)_2$. Esto nos permite determinar la máxima concentración tolerable de OH^-.

Resolución

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1{,}0 \times 10^{-2})[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$
$$[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-9}$$
$$[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-5}\,M$$

A continuación vamos a determinar qué valor debe tener $[NH_4^+]$ en una disolución de NH_3 0,10 M para mantener $[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-5}$ M.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+](4{,}2 \times 10^{-5})}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$
$$[NH_4^+] = \frac{0{,}10 \times 1{,}8 \times 10^{-5}}{4{,}2 \times 10^{-5}} = 0{,}043\,M$$

Para mantener la $[OH^-]$ a $4{,}2 \times 10^{-5}$ M *o menor*, y así, impedir la precipitación del $Mg(OH)_2$, la $[NH_4^+]$ debería mantenerse en 0,043 M o *mayor.*

Conclusión

La razón para mantener $[NH_4^+]$ *mayor* que 0,043 M es que a concentraciones mayores de NH_4^+, el equilibrio para la disociación del NH_3 se desplaza hacia la izquierda, reduciendo la cantidad de OH^-. Prácticamente, debe elegirse 0,10 M ya que la razón $[NH_3]/[NH_4^+]$ debe ser 1,0 y la capacidad reguladora de la disolución se encuentra en el máximo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el valor mínimo de $[NH_4^+]$ que debe mantenerse para impedir la precipitación de $Mn(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,0050 M en $MnCl_2$ y 0,025 M en NH_3. Para $Mn(OH)_2$, $K_{sp} = 1{,}9 \times 10^{-13}$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución 0,250 M en NH_3 y 0,100 M en NH_4Cl? (*Sugerencia:* utilice la ecuación (18.4)).

18.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

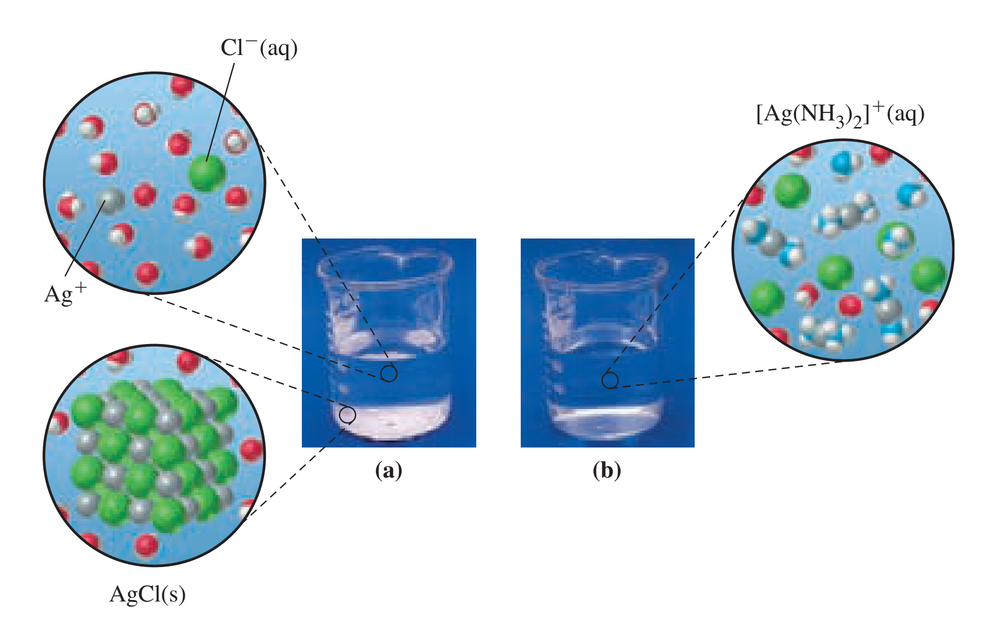
Determine $[Mg^{2+}]$ en una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ a **(a)** pH = 10,00 y **(b)** pH = 5,00. ¿Es verosímil cada uno de estos supuestos? Justifíquelo.

18.8 Equilibrios que implican iones complejos

Como se muestra en la Figura 18.5, cuando se añade $NH_3(aq)$ de concentración moderada a una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con AgCl(s) sin disolver, el sólido se disuelve. La clave de este proceso de disolución es que los iones Ag^+ del AgCl se combinan con moléculas de NH_3 para formar iones $[Ag(NH_3)_2]^+$, que, junto con los iones Cl^-, permanecen en disolución como el compuesto soluble $Ag(NH_3)_2Cl$.

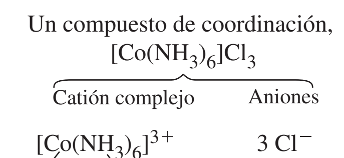
$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \textbf{(18.5)}$$

El ion $[Ag(NH_3)_2]^+$ se denomina ion complejo y el compuesto $[Ag(NH_3)_2]Cl$ se denomina compuesto de coordinación. Un **ion complejo** es un anión o catión poliatómico compuesto por un ion metálico central al que se unen otros grupos (moléculas o iones) denominados *ligandos*.



▲ FIGURA 18.5
Formación de un ion complejo: disolución de AgCl(s) en NH_3(aq)
(a) Una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con exceso de AgCl(s). **(b)** Cuando se añade NH_3(aq), se disuelve el exceso de AgCl(s) por la formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Los **compuestos de coordinación** son sustancias que contienen iones complejos. Para comprender la reacción (18.5) es útil considerar dos equilibrios simultáneos.



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{18.6}$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) \tag{18.7}$$

El equilibrio de la reacción (18.7) está muy desplazado hacia la derecha, ya que $[Ag(NH_3)_2]^+$ es un ion complejo estable. La concentración de equilibrio de Ag^+(aq) en (18.7) se mantiene tan baja que el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ no alcanza el valor de K_{sp} y el AgCl permanece en disolución. Primero vamos a aplicar un razonamiento cualitativo de este tipo en el Ejemplo 18.10. A continuación podemos hacer algunos cálculos cuantitativos.

Para describir la disociación de un ácido débil, utilizamos la constante de disociación K_a. Para un equilibrio de solubilidad utilizamos la constante del producto de solubilidad K_{sp}. La constante de equilibrio que se utiliza para los equilibrios que implican un ion complejo se denomina constante de formación. La **constante de formación, K_f,** de un ion complejo es la constante de equilibrio que describe la formación de un ion complejo a partir de un ion central y los grupos unidos a él. Para la reacción (18.7), la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

La Tabla 18.2 muestra algunas constantes de formación, K_f.

Una característica que distingue K_f de la mayor parte de las constantes de equilibrio que hemos estado considerando es que los valores de K_f normalmente son *grandes*. Este hecho puede afectar a la forma con que realicemos algunos cálculos. Con valores grandes de K, algunas veces es conveniente resolver el problema en dos etapas. Se supone primero que la reacción directa se produce de forma completa; y en segundo lugar que se produce un pequeño cambio en la reacción inversa, que establece el equilibrio. Este método se ilustra en el Ejemplo 18.11.

EJEMPLO 18.10 Predicción de las reacciones que implican iones complejos

Indique lo que sucede cuando se añade ácido nítrico a una disolución de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ en $NH_3(aq)$

Planteamiento

Se considera el equilibrio representado por las ecuaciones (18.6) y (18.7) y se utiliza el principio de Le Châtelier para valorar el efecto de la adición de HNO_3 a la disolución. Una consideración importante es que el ácido nítrico protonará la base, NH_3.

Resolución

Puesto que el $HNO_3(aq)$ es un ácido fuerte, lo representaremos como $H_3O^+(aq)$ y escribiremos la reacción de protonación como

$$H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

La reacción de formación es

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$$

Para sustituir el NH_3 libre perdido en esta neutralización, el equilibrio de la reacción de formación se desplaza hacia la *izquierda*. Como consecuencia de ello, $[Ag^+]$ aumenta hasta el punto en que el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ supera a K_{sp}, y precipita AgCl(s) (*véase* la Figura 18.6).

Conclusión

La adición de cualquier ácido a una disolución de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ provocará la precipitación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ion cobre (II) forma un hidróxido insoluble y el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Escriba las ecuaciones que representen la reacción esperada cuando **(a)** se mezclan $CuSO_4(aq)$ y NaOH(aq); **(b)** se añade un exceso de $NH_3(aq)$ al producto del apartado (a); y **(c)** se añade un exceso de $HNO_3(aq)$ al producto del apartado (b).

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ion Zn(II) forma un hidróxido insoluble y los iones complejos $[Zn(OH)_4]^{2-}$ y $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Escriba cuatro ecuaciones que representen las reacciones de **(a)** $NH_3(aq)$ con $ZnSO_4(aq)$, seguido por **(b)** la adición de suficiente $HNO_3(aq)$ para acidificar el producto del apartado (a); **(c)** la adición de suficiente NaOH(aq) para hacer ligeramente básico el producto del apartado (b); **(d)** la adición de suficiente NaOH(aq) para hacer muy básico el producto del apartado (c).

▲ FIGURA 18.6
Reprecipitación del AgCl(s)
Se añade $HNO_3(aq)$ como reactivo, a la disolución que contiene $[Ag(NH_3)_2]^+$ y Cl^-. El ion H_3O^+ del ácido reacciona con el $NH_3(aq)$ para formar $NH_4^+(aq)$. Esto modifica el equilibrio entre $[Ag(NH_3)_2]^+$, Ag^+ y NH_3.El ion complejo se destruye, $[Ag^+]$ aumenta rápidamente hasta que se supera K_{sp} del AgCl y se forma un precipitado.

TABLA 18.2 Constantes de formación de iones complejos[a]

Ion complejo	Reacción de equilibrio[b]	K_f
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4{,}5 \times 10^{33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}1 \times 10^{13}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[Pb(OH)_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_3]^-$	$3{,}8 \times 10^{14}$
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	$2{,}4 \times 10^{1}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}6 \times 10^{7}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5{,}6 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}7 \times 10^{13}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}1 \times 10^{8}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	$4{,}6 \times 10^{17}$

[a]En el Apéndice D se encuentra una relación más extensa.
[b]Aquí se encuentran tabuladas las reacciones de formación *globales* y las correspondientes constantes de formación. En la Sección 24.8 se describe la formación de los iones complejos *por etapas* y se introducen las constantes de formación para las etapas individuales.

EJEMPLO 18.11 Formación de un precipitado en una disolución que contiene iones complejos

Se disuelve una muestra de 0,10 mol de $AgNO_3$ en 1,00 L de NH_3 1,00 M. Si se añade 0,010 mol de NaCl a esta disolución, ¿precipitará el AgCl(s)?

Planteamiento

Como el valor de K_f para $[Ag(NH_3)_2]^+$ es muy grande, vamos a empezar suponiendo que la siguiente reacción se produce inicialmente de forma completa. A continuación utilizamos estos resultados para realizar un cálculo del equilibrio. Finalmente, a partir del cálculo del equilibrio podemos determinar Q_{sp} para la reacción y establecer si tendrá lugar la precipitación.

Resolución

Suponiendo que la reacción de formación de produce de forma completa, se obtiene

$$\mathbf{Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq)}$$

concentraciones iniciales, M:	0,10	1,00	
cambios, M:	−0,10	−0,20	+0,10
después de la reacción, M:	≈0	0,80	0,10

Sin embargo, la concentración de ion plata libre, no complejada, aunque es muy pequeña, es distinta de cero. Para determinar el valor de $[Ag^+]$, vamos a empezar con $[[Ag(NH_3)_2]^+]$ y $[NH_3]$ en disolución y establecemos $[Ag^+]$ en el equilibrio.

$$\mathbf{Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+}$$

concentraciones iniciales, M:	0	0,80	0,10
cambios, M:	$+x$	$+2x$	$-x$
después de la reacción, M:	x	$0,80 + 2x$	$0,10 - x$

Al sustituir en la siguiente expresión, suponemos que $x \ll 0,10$ y comprobaremos que la suposición es adecuada.

$$\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0,10 - x}{x(0,80 + 2x)^2} \approx \frac{0,10}{x(0,80)^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$x = [Ag^+] = \frac{0,10}{(1,6 \times 10^7)(0,80)^2} = 9,8 \times 10^{-9}\,\text{M}$$

Finalmente, debemos comparar $Q_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ con K_{sp} para el AgCl (es decir, $1,8 \times 10^{-10}$). El valor de x que acabamos de calcular es $[Ag^+]$. Como la disolución contiene 0,010 mol NaCl/L, $[Cl^-] = 0,010\ \text{M} = 1,0 \times 10^{-2}\ \text{M}$ y

$$Q_{sp} = (9,8 \times 10^{-9})(1,0 \times 10^{-2}) = 9,8 \times 10^{-11} < 1,8 \times 10^{-10}$$

El AgCl no precipitará.

Conclusión

La reacción de formación se produce casi completamente, con solo una pequeña cantidad de ion plata remanente en la disolución. Nuestra suposición era correcta. La cantidad de ion plata remanente no es suficiente para producir la precipitación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Precipitará el AgCl(s) si se añade 1,00 mL de NaCl 3,50 M a 1,50 L de disolución que es 0,100 M en $AgNO_3$ y 0,225 M en NH_3? (*Sugerencia:* ¿qué valores tienen $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ inmediatamente después de añadir 1,00 mL de NaCl 3,50 M? Considere la dilución del NaCl(aq), pero suponga que el volumen total permanece en 1,50 L).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se prepara una disolución 0,100 M en $Pb(NO_3)_2$ y 0,250 M en el anión etilendiaminotetracetato, $EDTA^{4-}$. El Pb^{2+} y el $EDTA^{4-}$ forman el ion complejo $[PbEDTA]^{2-}$. Si la disolución también es 0,10 M en I^-, ¿precipitará el PbI_2(s)? Para PbI_2, $K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9}$; y para $[PbEDTA]^{2-}$, $K_f = 2 \times 10^{18}$.

Del mismo modo que algunas reacciones de precipitación pueden controlarse utilizando una disolución reguladora (*véase* el Ejemplo 18.9), la precipitación de los iones complejos puede controlarse fijando la concentración del agente complejante. Esto se ilustra con la precipitación del AgCl en el Ejemplo 18.12.

EJEMPLO 18.12 Control de la concentración para producir o evitar la precipitación en una disolución de iones complejos

¿Cuál es la concentración *mínima* de NH_3 necesaria para *evitar* la precipitación de AgCl(s) en 1,00 L de una disolución que contiene 0,10 mol de $AgNO_3$ y 0,010 mol de NaCl?

Planteamiento

Para evitar que el AgCl(s) precipite, debemos asegurarnos que no se supere el producto de solubilidad para el AgCl. Se proporciona una cantidad fija de ion cloruro en disolución, y esto significa que es necesario determinar la concentración máxima de ion plata que puede existir sin que tenga lugar la precipitación. Finalmente, puede resolverse la cantidad necesaria de NH_3 para complejar todo el ion plata.

Resolución

Obtenga la cantidad de ion plata que puede permanecer en disolución sin precipitación en una disolución que contiene $1{,}0 \times 10^{-2}$ M de Cl^-. Es decir, $[Ag+][Cl-] \leq K_{sp}$.

$$[Ag^+](1{,}0 \times 10^{-2}) \leq K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10} \qquad [Ag^+] \leq 1{,}8 \times 10^{-8}\,M$$

Por tanto, la concentración máxima de Ag^+ *no complejado* permitida en la disolución es $1{,}8 \times 10^{-8}$ M. Esto significa que prácticamente todo el Ag^+ (0,10 mol/L) debe estar unido (complejado) formando el ion complejo, $[Ag(NH_3)_2]^+$. Necesitamos obtener $[NH_3]$ a partir de la siguiente expresión.

$$K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1}}{1{,}8 \times 10^{-8}[NH_3]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

$$[NH_3]^2 = \frac{1{,}0 \times 10^{-1}}{1{,}8 \times 10^{-8} \times 1{,}6 \times 10^7} = 0{,}35 \qquad [NH_3] = 0{,}59\,M$$

La concentración que acabamos de calcular es la de NH_3 *libre, no complejado*. Considerando también 0,20 mol NH_3/L complejado en la disolución de 0,10 M $[Ag(NH_3)_2]^+$, la concentración total de NH_3(aq) necesaria es

$$[NH_3]_{tot} = 0{,}59\,M + 0{,}20\,M = 0{,}79\,M$$

Conclusión

En este ejemplo la precipitación a partir de una disolución se controla utilizando una concentración suficientemente grande de un agente complejante (p. ej., NH_3).

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es $[NH_3]_{total}$ necesaria para mantener el AgCl sin precipitar en una disolución que es 0,13 M en $AgNO_3$ y 0,0075 M en NaCl?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué concentración mínima de ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, debe haber en una disolución de $AgNO_3$(aq) 0,10 M de forma que no precipite AgCl(s) cuando la disolución es también 0,010 M en Cl^-? Para AgCl, $K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10}$; para $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $K_f = 1{,}7 \times 10^{13}$.

En la página 799 se describió cualitativamente el aumento de solubilidad del AgCl en presencia de NH_3(aq). En el Ejemplo 18.13 se muestra cómo puede calcularse la solubilidad real del AgCl en NH_3(aq).

18.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

(1) La solubilidad molar medida del AgCl en agua es $1{,}3 \times 10^{-5}$ M. Las solubilidades medidas del AgCl, en presencia de Cl^-(aq) como ion común a diferentes concentraciones, se indican más abajo.

$[Cl^-]$, M:	0,0039	0,036	0,35	1,4	2,9	3,8
Solubilidad del AgCl, M:	$7{,}2 \times 10^{-7}$	$1{,}9 \times 10^{-6}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	$1{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$2{,}5 \times 10^{-2}$

Proporcione una justificación convincente para la tendencia de las solubilidades molares del AgCl.

(2) Cuando se añade hidróxido de sodio a una disolución de cloruro de plomo(II), ¿qué especies se forman?

EJEMPLO 18.13 Determinación de la solubilidad de un soluto cuando se forman iones complejos

¿Cuál es la solubilidad molar del AgCl en NH_3(aq) 0,100 M?

Planteamiento

Necesitamos disponer de la constante de equilibrio para la reacción de formación de $[Ag(NH_3)_2]^+$ a partir de AgCl(s) y NH_3(aq). Podemos determinar la constante de equilibrio a partir del producto de K_{sp} para el AgCl(s) y K_f para la formación de $[Ag(NH_3)_2]^+$. Utilizando esta constante de equilibrio, podemos determinar la solubilidad molar.

Resolución

Como ya se ha visto, la ecuación (18.5) describe el equilibrio de solubilidad.

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \textbf{(18.5)}$$

Vamos a basar nuestro cálculo en la constante de equilibrio K para la reacción (18.5), y vamos a considerar dos formas de obtener este valor. Un método consiste en obtener la Ecuación (18.5) como suma de las Ecuaciones (18.6) y (18.7) del comienzo de esta Sección. Después obtenemos el valor de su K como producto de K_{sp} y K_f.

$$\begin{array}{lll} AgCl(s) \rightleftharpoons \cancel{Ag^+(aq)} + Cl^-(aq) & & K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10} \\ \cancel{Ag^+(aq)} + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2{}^+](aq) & & K_f = 1,6 \times 10^7 \\ \hline AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2{}^+](aq) + Cl^-(aq) & & \end{array}$$

$$K = K_{sp} \times K_f = 1,8 \times 10^{-10} \times 1,6 \times 10^7 = 2,9 \times 10^{-3}$$

En un segundo método, primero escribimos la expresión de la constante de equilibrio para la reacción (18.5), y después multiplicamos el numerador y denominador por $[Ag^+]$.

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2{}^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2{}^+][Cl^-][Ag^+]}{[NH_3]^2[Ag^+]} = K_f \times K_{sp} = 2,9 \times 10^{-3}$$

La expresión en rojo es K_f para el $[Ag(NH_3)_2]^+$ y la azul es K_{sp} para el AgCl. El valor de K para la reacción (18.5) es el producto de las dos expresiones.

$$K = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{s \cdot s}{(0,100 - 2s)^2} = \left(\frac{s}{0,100 - 2s}\right)^2 = 2,9 \times 10^{-3}$$

De acuerdo con la expresión (18.5), si se disuelven s mol AgCl/L (la solubilidad molar), las concentraciones previstas de $[Ag(NH_3)_2]^+$ y Cl^- también son iguales a s.

Podemos resolver esta ecuación tomando la raíz cuadrada de los dos miembros de la igualdad.

$$\frac{s}{0,100 - 2s} = \sqrt{2,9 \times 10^{-3}} = 5,4 \times 10^{-2}$$

La solubilidad molar del AgCl(s) en 0,100 M NH_3(aq) es $4,9 \times 10^{-3}$ M.

$$\begin{aligned} s &= 5,4 \times 10^{-3} - 0,11s \\ 1,11s &= 5,4 \times 10^{-3} \\ s &= 4,9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

Conclusión

La simplificación habitual, es decir, $(0,100 - 2s) \approx 0,100$, no habría sido adecuada en este cálculo. Si se hubiera adoptado la simplificación, el valor de s que se habría obtenido sería $5,4 \times 10^{-3}$ M y $2s$ habría sido el 10,8 por ciento de 0,100. Es decir, $0,100 - (2 \times 0,0054) \neq 0,100$. Además, la solubilidad molar es en realidad la concentración *total* de plata en disolución: $[Ag^+] + [[Ag(NH_3)_2]^+]$. Solo cuando K_f es grande y la concentración del agente complejante es suficientemente alta, como sucede en este caso, podemos despreciar la concentración del ion metálico sin formar complejo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en una disolución que contiene $C_2O_4{}^{2-}$ 0,100 M? Para $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $K_f = 2 \times 10^{20}$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: *Sin hacer cálculos detallados*, demuestre que el orden *decreciente* de solubilidad en NH_3(aq) 0,100 M debe ser AgCl > AgBr > AgI.

18.9 Análisis cualitativo de cationes

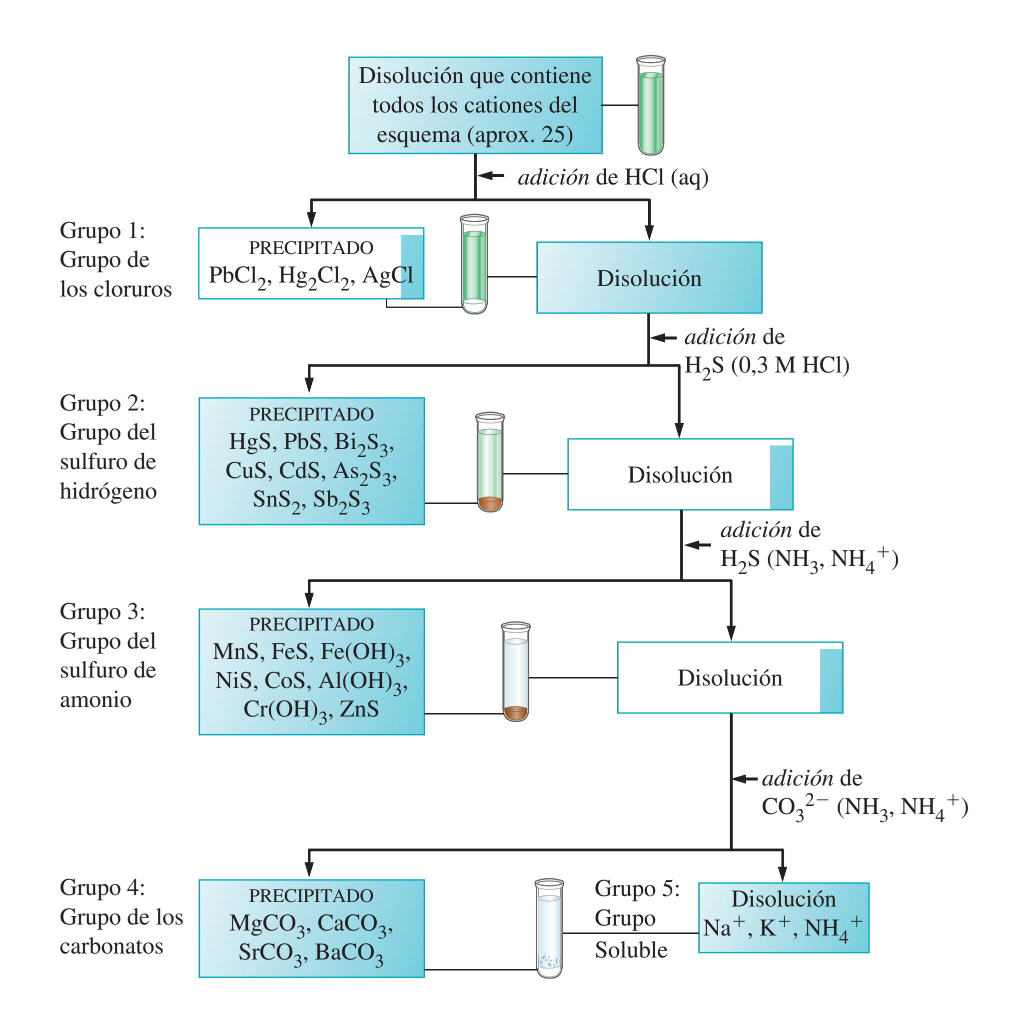
En el *análisis cualitativo* determinamos las sustancias que se encuentran en una mezcla pero *no* sus cantidades. Si el análisis tiene por objeto identificar los cationes presentes en una mezcla, se denomina **análisis cualitativo de cationes**. El análisis cualitativo de cationes proporciona numerosos ejemplos de los equilibrios de precipitación (y disolución), equilibrios ácido-base, y reacciones de oxidación-reducción. En el laboratorio de química general, también ofrece la posibilidad de resolver un misterio: realizar un análisis cualitativo «desconocido».

En el esquema de la Figura 18.7, aproximadamente 25 cationes se dividen en cinco grupos dependiendo de las diferentes solubilidades de sus compuestos. Los primeros cationes que se separan son aquellos cuyos *cloruros* son insolubles, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} y Ag^{+}. El reactivo utilizado es HCl(aq). El resto de los cationes permanece en disolución porque sus cloruros son solubles. Después de eliminar el precipitado del grupo de los cloruros, la disolución que queda se trata con H_2S en medio ácido. En estas condiciones precipita un grupo de sulfuros que se conoce como grupo del sulfuro de hidrógeno. A continuación, la disolución que contiene el resto de los cationes, se trata con H_2S en una disolución reguladora de amoníaco y ion amonio, obteniéndose una mezcla de hidróxidos y sulfuros insolubles.

◀ El ion Hg_2^{2+} está formado por un átomo Hg y un ion Hg^{2+} unidos mediante un enlace covalente.

Este grupo se denomina grupo del sulfuro de amonio. Los sulfuros de aluminio(III) y cromo(III) son inestables y reaccionan con agua para formar los hidróxidos.

Al tratar el filtrado del grupo del sulfuro de amonio con CO_3^{2-}, se obtiene un precipitado con el cuarto grupo que está formado por carbonatos de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}. Se denomina grupo de los carbonatos porque el reactivo precipitante es el anión carbonato en disolución acuosa. Al final de esta serie de precipitaciones, la disolución resultante contiene solamente NA^{+}, K^{+} y NH_4^{+} cuyas sales comunes son todas solubles en agua.



◀ FIGURA 18.7
Esquema de un análisis cualitativo de cationes
En el texto se describen algunos aspectos de este esquema. Una muestra que contiene los 25 cationes puede separarse en cinco grupos mediante los reactivos indicados.

En esta sección discutiremos la química de los grupos de los cloruros y sulfuros. La química de los carbonatos metálicos se discutirá en el Capítulo 21.

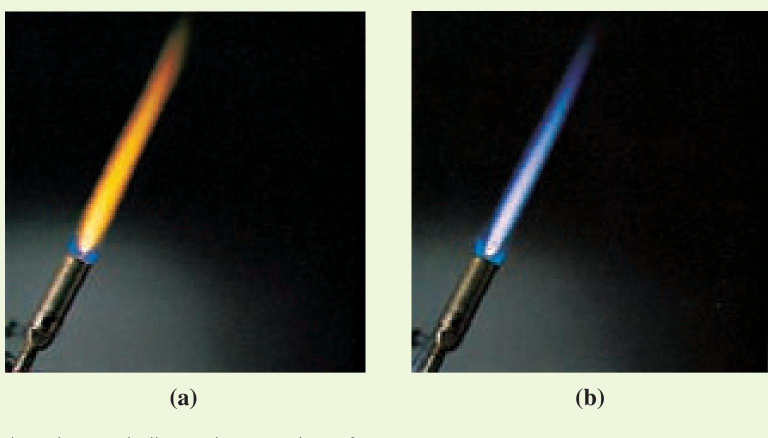
18.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo comprobar la presencia de los cationes Na^+, K^+ y NH_4^+?

Las pruebas de precipitación son difíciles porque las sales de estos cationes presentan solubilidad casi universal. Los iones Na^+ y K^+ son más fácilmente detectables mediante un test a la llama. Cuando una disolución que contiene iones sodio se pone en contacto con una llama, se observa el color característico amarillo-naranja del espectro de emisión de los iones sodio. Para los iones potasio, el color es violeta pálido. Para detectar la presencia de NH_4^+, utilizamos la característica del ion amonio como ácido conjugado de la base débil amoníaco, que es volátil. Al calentar la disolución original, (no la disolución final que contiene iones NH_4^+ añadidos según el esquema de precipitación fraccionada) con exceso de base fuerte, se producirá amoníaco.

$$NH_4^+(aq) + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$$

El amoníaco se detecta por el olor característico y por su efecto sobre el color de un indicador ácido-base como el papel de tornasol.



(a) (b)

▲ Colores a la llama de **(a)** sodio y **(b)** potasio.

► El mecanismo de emisión de luz en el test a la llama se presenta al principio de la página 921.

Grupo 1 de cationes. Grupo de los cloruros

Si se forma un precipitado cuando se trata una disolución con HCl(aq), deben de estar presentes uno o más de los siguientes cationes: Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+. Para establecer la presencia o ausencia de cada uno de estos cationes, el precipitado del grupo de los cloruros se separa por filtración y se somete a un análisis posterior.

De los tres cloruros del precipitado, el $PbCl_2(s)$ es el más soluble; su constante K_{sp} es mucho mayor que las del AgCl y Hg_2Cl_2. Cuando el precipitado se lava con agua caliente, se disuelve suficiente cantidad de $PbCl_2$ como para permitir un análisis de Pb^{2+} en la disolución. Este análisis consiste en la formación de un precipitado de cromato de plomo que es un compuesto de plomo menos soluble que el $PbCl_2$ (*véase* la Figura 18.8).

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

(a) (b) (c)

▲ FIGURA 18.8
Precipitados del grupo de los cloruros
(a) Precipitado del grupo 1: una mezcla de $PbCl_2$ (blanco), Hg_2Cl_2 (blanco) y AgCl (blanco). **(b)** Test para el Hg_2^{2+}: una mezcla de Hg (negro) y $HgNH_2Cl$ (blanco). **(c)** Test para el Pb^{2+}: un precipitado amarillo de $PbCrO_4(s)$.

La parte del precipitado del grupo de cloruros que es insoluble en agua caliente, se trata con $NH_3(aq)$ y suceden dos cosas. Una de ellas es que todo el AgCl(s) presente se disuelve y forma el ion complejo $[Ag(NH_3)_2^+]$, como se describe en la ecuación (18.5).

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Al mismo tiempo, todo el $Hg_2Cl_2(s)$ presente sufre une reacción de *oxidación-reducción*. Uno de los productos de la reacción es mercurio negro finamente dividido. El color negro es frecuente en los metales finamente divididos.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow \underbrace{Hg(l) + HgNH_2Cl(s)}_{\text{Gris oscuro}} + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La aparición de una mezcla gris oscuro de mercurio negro y $HgNH_2Cl$ [amidocloruro de mercurio(II)] blanco, es la confirmación del ion mercurio(I) en el análisis cualitativo (*véase* la Figura 18.8).

Cuando se acidifica la disolución de la reacción (18.5) con $HNO_3(aq)$, todos los iones plata presentes precipitan como AgCl(s). Esta reacción se describió en el Ejemplo 18.10 y se representa en la Figura 18.6.

18.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un análisis cualitativo de una muestra desconocida del grupo de cloruros forma un precipitado blanco con HCl(aq). El precipitado se trata con agua caliente, obteniéndose una disolución que da un precipitado amarillo con $K_2CrO_4(aq)$. Cuando la porción sin disolver del precipitado se trata con $NH_3(aq)$ no se produce cambio de color. Indicar para cada catión del grupo de cloruros si está presente o ausente, o sobre el que existen dudas.

Grupos 2 y 3 de cationes. Equilibrios que implican al sulfuro de hidrógeno

En la Figura 18.7 se observa que el sulfuro de hidrógeno acuoso (ácido sulfhídrico) es el reactivo clave en el análisis de los grupos 2 y 3 de cationes. El H_2S en disolución acuosa es un *ácido diprótico débil.*

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad K_{a_1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$$
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$$

El valor extremadamente pequeño de K_{a_2} indica que el ion sulfuro es una base muy fuerte, como se puede ver por el valor de K_b para esta reacción de hidrólisis.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_b = K_w/K_{a_2}$$
$$= (1{,}0 \times 10^{-14})/(1 \times 10^{-19}) = 1 \times 10^5$$

La hidrólisis del S^{2-} se produce casi por completo lo que significa que puede existir muy poco S^{2-} en disolución acuosa y que el ion sulfuro probablemente no es el agente precipitante de los sulfuros.

Una forma de describir la precipitación y disolución de los precipitados de sulfuro es limitar la discusión a disoluciones ácidas. Así podemos escribir una expresión de la constante de equilibrio en la que eliminamos los términos de concentración para HS^- y S^{2-}. Este método es razonable porque la mayor parte de las separaciones de sulfuros se llevan a cabo en medio ácido.

Considere, (1) la ecuación del equilibrio de solubilidad para el PbS escrita de forma que refleje la hidrólisis del S^{2-}, (2) la ecuación correspondiente a la reacción inversa de la primera disociación del H_2S, y (3) la ecuación de la reacción inversa a la autodisociación del agua. Podemos combinar estas tres ecuaciones en una ecuación neta que muestra la disolución del PbS(s) en medio ácido. La constante de equilibrio para esta ecuación neta generalmente se denomina K_{spa}*.

(1) $$PbS(s) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + \cancel{HS^-(aq)} + \cancel{OH^-(aq)} \qquad K_{sp} = 3 \times 10^{-28}$$
(2) $$H_3O^+(aq) + \cancel{HS^-(aq)} \rightleftharpoons H_2S(aq) + H_2O(l) \qquad 1/K_{a_1} = 1/1{,}0 \times 10^{-7}$$
(3) $$H_3O^+(aq) + \cancel{OH^-(aq)} \rightleftharpoons H_2O(l) + H_2O(l) \qquad 1/K_w = 1/1{,}0 \times 10^{-14}$$
Total: $$PbS(s) + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad K_{spa} = ?$$

◀ El $H_2S(g)$ tiene un olor característico a huevos podridos, que se aprecia especialmente en las zonas volcánicas y cerca de fuentes termales con azufre. Por ese olor, cualquier gas qu contenga una cantidad significativa de H_2S (4 ppm o más) se denomina «gas agrio».

* *Véase* R. J. Myers, *J. Chem. Educ.* **63,** 687 (1986).

▶ El $PbCl_2$ es suficientemente soluble para que haya iones Pb^{2+} procedentes del grupo 1 de cationes que permanecen en disolución en cantidad suficiente para precipitar de nuevo como PbS(s) en el grupo 2 de cationes.

$$K_{spa} = \frac{K_{sp}}{K_{a_1} \times K_w} = \frac{3 \times 10^{-28}}{(1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-14})} = 3 \times 10^{-7}$$

El Ejemplo 18.14 ilustra la utilización de la constante K_{spa} en el tipo de cálculos necesarios para clasificar los sulfuros en dos grupos diferentes para el análisis cualitativo. El Pb^{2+} está en el grupo 2 de cationes y el Fe^{2+} en el grupo 3, en el análisis cualitativo. Las condiciones del ejemplo son las que se utilizan generalmente.

18.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La disolución del PbS(s) en agua viene dada por

$$PbS(s) + H_2O(l) = Pb^{2+}(aq) + HS^- = OH^-(aq)$$

En una violación aparente del principio de Le Châtelier, la adición de NaOH a la disolución conduce a que se disuelva más PbS. Justifíquelo.

EJEMPLO 18.14 Separación de iones metálicos por precipitación selectiva de sulfuros metálicos

Demuestre que el PbS(s) precipita y el FeS(s) no precipita en una disolución 0,010 M en Pb^{2+}, 0,010 M en Fe^{2+}, saturada de H_2S (0,10 M en H_2S) y que se mantiene con $[H_3O^+] = 0{,}30$ M. Para el PbS, $K_{spa} = 3 \times 10^{-7}$; para FeS, $K_{spa} = 6 \times 10^2$.

Planteamiento

Debemos determinar si, en las condiciones establecidas, el equilibrio se desplaza en sentido directo o inverso en las reacciones del tipo

$$MS(s) + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(18.8)}$$

donde M representa Pb o Fe. Podemos comparar en cada caso la expresión de Q_{spa} con el valor adecuado de K_{spa} para la reacción (18.8). Si $Q_{spa} > K_{spa}$, se producirá una reacción neta hacia la *izquierda*, y MS(s) precipitará. Si $Q_{spa} < K_{spa}$, se producirá una reacción neta hacia la *derecha*.

Resolución

Al calcular Q_{spa} se tiene que

$$Q_{spa} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{0{,}010 \times 0{,}10}{(0{,}30)^2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$$

Para el PbS: Q_{spa} de $1{,}1 \times 10^{-2} > K_{spa}$ de 3×10^{-7}. El PbS(s) precipitará.

Para el FeS: Q_{spa} de $1{,}1 \times 10^{-2} < K_{spa}$ de 6×10^2. El FeS(s) no precipitará.

Conclusión

Los resultados obtenidos aquí demuestran que la utilización del sulfuro de hidrógeno en un medio ácido es una forma adecuada para separar cationes de los grupos 2 y 3. Puede estarse preguntando cómo se obtuvo el valor de K_{spa} para FeS. El valor de K_{spa} del FeS puede deducirse a partir de K_{sp} del FeS (6×10^{-19}) por el método esquematizado para el PbS.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Demuestre que el Ag_2S(s) ($K_{spa} = 6 \times 10^{-30}$) precipitaría y el FeS(s) ($K_{spa} = 6 \times 10^2$) no precipitaría en una disolución 0,010 M en Ag^+ y 0,020 M en Fe^{2+},y que, además, está en las mismas condiciones que el Ejemplo 18.14.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es el pH mínimo de una disolución 0,015 M en Fe^{2+} y saturada de H_2S (0,10M) en la que puede precipitar el FeS(s) ($K_{spa} = 6 \times 10^2$)?

18.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Los iones Cu^{2+} y Ag^+ se encuentran en la misma disolución acuosa. Justifique cuál de los siguientes reactivos debe ser el mejor para separar estos iones, por precipitación de uno y dejando al otro en la disolución: $(NH_4)_2CO_3$(aq), HNO_3(aq), H_2S(aq), HCl(aq), NH_3(aq) o NaOH(aq).

Disolución de sulfuros metálicos

En el análisis cualitativo de cationes es necesario precipitar y volver a disolver los sulfuros. Vamos a examinar ahora varios métodos para disolver los sulfuros metálicos. Una forma de aumentar la solubilidad de un sulfuro es hacer que reaccione con un ácido, como indica la ecuación (18.8). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la solubilidad aumenta cuando la disolución se hace más ácida; el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Como resultado, algunos sulfuros insolubles en agua, como el FeS, se hacen solubles en disoluciones fuertemente ácidas. Otros como el PbS y HgS, no pueden disolverse en disoluciones ácidas porque sus valores de K_{sp} son demasiado bajos. En estos casos, $[H_3O^+]$ no es suficientemente grande como para forzar la reacción (18.8) hacia la derecha.

Otra forma de conseguir la disolución de los sulfuros metálicos es utilizar un ácido *oxidante* como el HNO_3(aq). En este caso el ion sulfuro se oxida hasta el azufre elemental y el ion metálico libre aparece en disolución, como al disolver CuS(s).

$$3\,CuS(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) \quad \textbf{(18.9)}$$

Para hacer más visibles los iones Cu^{2+}(aq), se convierten en un ion complejo fuertemente coloreado $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(aq), mediante una reacción en la que las moléculas de NH_3 sustituyen a las moléculas de H_2O en un ion complejo (*véase* la Figura 18.9).

$$\underset{\text{Azul pálido}}{[(Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq)} + 4\,NH_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{Azul oscuro}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)} + 4\,H_2O(l)$$

Unos pocos sulfuros metálicos se disuelven en una disolución básica con una concentración alta de HS^-, igual que los óxidos ácidos se disuelven en disoluciones con una concentración alta de OH^-. Esta propiedad se utiliza como una ventaja en la separación de los ocho sulfuros del grupo 2 de cationes, el grupo del sulfuro de hidrógeno, en dos subgrupos. El subgrupo que contiene HgS, PbS, CuS, CdS y Bi_2S_3 permanece sin disolverse después del tratamiento con una disolución alcalina en exceso de HS^-, pero el As_2S_3, SnS_2 y Sb_2S_3 se disuelven.

▲ FIGURA 18.9
Formación de un ion complejo: un test para el Cu^{2+}(aq)
Cambio del color azul pálido de los iones complejos $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ en el $CuSO_4$(aq) diluido. Cuando se añade NH_3(aq) (etiquetado aquí como «hidróxido de amonio conc»), el color cambia a violeta oscuro, indicando la presencia de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (derecha). El color violeta oscuro se detecta a concentraciones mucho más bajas que el azul pálido; la formación de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es un test muy sensible a la presencia de Cu^{2+}.

RECUERDE
que Cu^{2+}(aq) significa que el ion cobre(II) está coordinado con varias moléculas de agua (*véase* la página 733).

MasteringCHEMISTRY **www.masteringchemistry.com**

La formación de algunos de los minerales de la Tierra ha tenido lugar por precipitación química. La precipitación biológica es responsable de la formación de algunas conchas marinas. En «Atención a …» del Capítulo 18, «Conchas, Dientes y Fósiles», en la página web del «MasteringChemistry», se describen las relaciones entre conchas, dientes y fósiles.

Resumen

18.1 Constante del producto de solubilidad, K_{sp} La constante de equilibrio para el equilibrio entre un soluto iónico sólido y sus iones en una disolución acuosa saturada se expresa mediante la **constante del producto de solubilidad, K_{sp}** (*véase* la Expresión 18.1 y la Tabla 18.1).

18.2 Relación entre solubilidad y K_{sp} En una disolución acuosa saturada, a la molaridad del soluto se la conoce como su solubilidad molar. La solubilidad molar y K_{sp} están relacionados entre sí, de forma que es posible calcular uno cuando el otro es conocido.

18.3 Efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad La solubilidad de un soluto iónico poco soluble se reduce enormemente en una disolución acuosa que tiene un ion en común con el equilibrio de solubilidad: un ion común.

18.4 Limitaciones del concepto de K_{sp} El concepto de producto de solubilidad es más útil para solutos iónicos poco solubles, y especialmente en casos en los que las actividades pueden ser reemplazadas por concentraciones molares. Los compuestos iónicos moderada o altamente solubles necesitan la utilización de actividades. La presencia de iones comunes disminuye la solubilidad de un soluto iónico poco soluble, generalmente hasta un grado significativo.
Otros factores afectan también a la solubilidad del soluto. La presencia de iones no comunes o diferentes generalmente aumenta la solubilidad del soluto, un efecto conocido como **efecto salino**. Las actividades del soluto, y por tanto las solubilidades del soluto, están fuertemente influidas por las atracciones interiónicas, que son especialmente importantes a concentraciones elevadas y para iones altamente cargados. La disociación de solutos iónicos puede no ser total al 100 por ciento, conduciendo a la formación de **pares iónicos** que actúan como unidades sencillas, como el MgF^+ en el MgF_2(aq).

18.5 Criterios para la precipitación y precipitación completa Para determinar si un soluto poco soluble precipitará a partir de una disolución, se compara el **producto iónico**, Q_{sp}, con la constante del producto de solubilidad, K_{sp}. Q_{sp} está basada en las concentraciones iónicas iniciales de una disolución saturada. Por otro lado, K_{sp} está basado en las concentraciones iónicas en el equilibrio de una disolución saturada. Si $Q_{sp} > K_{sp}$, tendrá lugar la precipitación; si $Q_{sp} < K_{sp}$, la disolución permanecerá no saturada. Cuando $Q_{sp} = K_{sp}$, la disolución está exactamente saturada.

18.6 Precipitación fraccionada Una comparación de los valores de K_{sp} es un factor en la determinación de la viabilidad de la **precipitación fraccionada**, un proceso en el que una de las especies es eliminada por precipitación mientras que otras permanecen en disolución.

18.7 Solubilidad y pH La solubilidad de un soluto poco soluble se ve afectada por el pH si el anión es OH^- o bien procede de un ácido débil. La solubilidad crece a medida que el pH disminuye o decrece a medida que el pH aumenta. Esto puede explicarse mediante el principio de Le Châtelier. Además, puede obtenerse una constante de equilibrio para la reacción de disolución combinando la ecuación del equilibrio de solubilidad y la ecuación del equilibrio de disociación del electrolito débil. Algunas disoluciones poco solubles forman **suspensiones**, que son fluidos heterogéneos que contienen partículas sólidas que finalmente se depositarán.

18.8 Equilibrios que implican iones complejos Un **ion complejo** es un ion poliatómico compuesto de un ion metálico central unido a dos o más moléculas o iones llamados ligandos. La formación de un ion complejo es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio denominada **constante de formación, K_f**. En general, si la constante de formación es grande, la concentración del ion metálico sin complejar en equilibrio con el ion complejo es muy pequeña. La formación de un ion complejo puede hacer que algunos materiales insolubles sean bastante solubles en disoluciones acuosas adecuadas, como el AgCl(s) en NH_3(aq). Un ion complejo es un catión o un anión que dependen del ion metálico central concreto y de los ligandos concretos. Cuando se combinan u ion complejo y un ion de carga opuesta se forma un **compuesto de coordinación**.

18.9 Análisis cualitativo de cationes Las reacciones de precipitación, ácido-base, oxidación-reducción y de formación de iones complejos se utilizan mucho en el **análisis cualitativo de cationes**. Estos análisis pueden proporcionar un medio rápido para determinar la presencia o ausencia de algunos cationes en un material desconocido.

Ejemplo de recapitulación

La cal (cal viva), CaO, se obtiene a partir de la descomposición a temperatura elevada de piedra caliza ($CaCO_3$). La cal viva es la fuente más barata de sustancias básicas, pero es insoluble en agua. Sin embargo, reacciona con agua para producir $Ca(OH)_2$ (cal apagada). Desgraciadamente, el $Ca(OH)_2$ tiene una solubilidad limitada, de manera que no puede utilizarse para preparar disoluciones acuosas de pH elevado.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$

Por otra parte, cuando el $Ca(OH)_2$(s) reacciona con un carbonato *soluble*, como el Na_2CO_3(aq), la disolución que se obtiene tiene un pH mucho más alto. En la reacción (18.10) el equilibrio se desplaza hacia la derecha porque el $CaCO_3$ es mucho menos soluble que el $Ca(OH)_2$.

$$Ca(OH)_2(s) + CO_3{}^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 2\,OH^-(aq) \qquad \textbf{(18.10)}$$

Suponga una concentración inicial $[CO_3{}^{2-}] = 1{,}0$ M en la reacción (18.10), y demuestre que el pH de equilibrio debe ser sin lugar a dudas más alto que en la disolución saturada de $Ca(OH)_2$(aq).

Planteamiento

(1) Determine el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2$(aq). (2) Encuentre la constante de equilibrio, K, para la reacción (18.10). (3) Calcule la $[OH^-]$ en el equilibrio para la reacción (18.10). (4) Convertir $[OH^-]$ a pOH y después a pH. Compare el pH en los pasos (1) y (4).

Resolución

Escriba la expresión de K_{sp} para el $Ca(OH)_2$. Sea s la solubilidad molar y $[OH^-] = 2s$.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3 = 5{,}5 \times 10^{-6} \qquad s = (5{,}5 \times 10^{-6}/4)^{1/3} = 0{,}011\,M \qquad [OH^-] = 2s = 0{,}022\,M$$

Calcule el pOH.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}022$$

Determine el pH a partir del pOH restando el pOH de 14,00.

$$pOH = 1{,}66 \quad pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 1{,}66 = 12{,}34$$

Combine las ecuaciones del equilibrio de solubilidad para el $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ para obtener la reacción (18.10) como ecuación iónica neta.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$
$$Ca^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) \qquad 1/K_{sp} = 1/(2{,}8 \times 10^{-9})$$
$$Ca(OH)_2(s) + CO_3{}^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 2\,OH^-(aq) \qquad \textbf{(18.10)}$$

Utilice los valores de K_{sp} del $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ para obtener la K neta.

$$K = \frac{K_{sp}[Ca(OH)_2]}{K_{sp}[CaCO_3]} \qquad K = 5{,}5 \times 10^{-6}/2{,}8 \times 10^{-9} = 2{,}0 \times 10^3$$

A continuación, calcule la $[OH^-]$ en el equilibrio de la reacción (18.10). Comience con $[CO_3{}^{2-}] = 1{,}0$ M, y continúe de la forma acostumbrada para obtener una ecuación de segundo grado.

	$Ca(OH)_2(s)$ + $CO_3{}^{2-}(aq)$ $\rightleftharpoons$	$CaCO_3(s)$ + $2\,OH^-(aq)$
concentración inicial, M:	1,0	≈0
cambios, M:	$-x$	$+2x$
concentración equil, M:	$1{,}0 - x$	$2x$

La solución, con dos cifras significativas, es:

$$K = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3{}^{2-}]} = \frac{(2x)^2}{(1{,}0 - x)} = 2{,}0 \times 10^3 \qquad 4x^2 + (2{,}0 \times 10^3)x - 2{,}0 \times 10^3 = 0 \qquad x = 1{,}0\,M$$

A partir del valor de x, obtenga $[OH^-]$, pOH y pH.

$$[OH^-] = 2x = 2{,}0\,M$$
$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 2{,}0 = -0{,}30$$
$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 + 0{,}30 = 14{,}30$$

Conclusión

Hemos logrado demostrar que la solución que proporciona la reacción (18.10) tiene un pH mayor que la obtenida en $Ca(OH)_2(aq)$ saturada, es decir, un pH de 14,30 comparado con 12,34. Un aspecto interesante de este cálculo tiene que ver con la solución de la ecuación de segundo grado $4x^2 + (2{,}0 \times 10^3)x - 2{,}0 \times 10^3 = 0$. Utilizando la fórmula de las ecuaciones de segundo grado sin redondear los resultados intermedios, se obtiene $x = 0{,}998$, que se redondea a 1,0. Por otra parte, observe que si suponemos que $x = 1{,}0$, se cancelan los términos segundo y tercero de la ecuación, proporcionando el resultado $4(1{,}0^2) + (2{,}0 \times 10^3)(1{,}0) - 2{,}0 \times 10^3 = 0$. Se llega a la conclusión de que x debe ser muy ligeramente menor que 1,0. Un valor de $x = 0{,}998$ en el lado izquierdo de la ecuación proporciona el resultado −0,016, muy próximo al 0 necesario para una solución exacta.

EJEMPLO PRÁCTICO A: La utilización excesiva de fertilizantes puede llevar a la contaminación de fosfatos en los lagos, produciendo una explosión de crecimiento de plantas, especialmente algas. El exceso de algas reduce el oxígeno necesario en el lago para el crecimiento de otras plantas y de la vida animal. Se encontró que un lago situado a la mitad de una granja contenía ion fosfato en la concentración de $5{,}13 \times 10^{-4}$ M. Las medidas del lago son 300 m × 150 m × 5 m. Un procedimiento para neutralizar el $PO_4{}^{3-}$ es añadir una sal de calcio. ¿Qué masa de $Ca(NO_3)_2$ debe añadirse para disminuir la concentración de ion fosfato a $1{,}0 \times 10^{-12}$ M $K_{sp} = 1{,}30 \times 10^{-32}$ para el $Ca_3(PO_4)_2$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: En un método de laboratorio tiene que mezclar 350,0 mL de $AgNO_3(aq)$ 0,200 M y 250,0 mL de $Na_2SO_4(aq)$ 0,240 M. ¿Qué precipitado observará? A esta mezcla le añade 400,0 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,500 M, haciendo que el precipitado se disuelva. ¿Cuál es la masa del precipitado restante?

Ejercicios

(Utilice los datos de los Capítulos 16 y 18 y del Apéndice D, cuando sea necesario)

K_{sp} y solubilidad

1. Escriba las expresiones de K_{sp} para los siguientes equilibrios. Por ejemplo, para la reacción $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$.
   (a) $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq)$
   (b) $Ra(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ra^{2+}(aq) + 2\,IO_3{}^-(aq)$
   (c) $Ni_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Ni^{2+}(aq) + 2\,PO_4{}^{3-}(aq)$
   (d) $PuO_2CO_3(s) \rightleftharpoons PuO_2{}^{2+}(aq) + CO_3{}^{2-}(aq)$
2. Escriba las ecuaciones del equilibrio de solubilidad correspondientes a las siguientes expresiones de K_{sp}. Por ejemplo, $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ representa $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.
   (a) $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$
   (b) $K_{sp} = [BiO^+][OH^-]$
   (c) $K_{sp} = [Hg_2{}^{2+}][I^-]^2$
   (d) $K_{sp} = [Pb^{2+}]^3[AsO_4{}^{3-}]^2$
3. Los siguientes valores de K_{sp} se han tomado de un manual de datos. Escriba la expresión del producto de solubilidad correspondiente en cada caso. Por ejemplo, $K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \times 10^{-10}$.
   (a) $K_{sp}(CrF_3) = 6{,}6 \times 10^{-11}$
   (b) $K_{sp}[Au_2(C_2O_4)_3] = 1 \times 10^{-10}$
   (c) $K_{sp}[Cd_3(PO_4)_2] = 2{,}1 \times 10^{-33}$
   (d) $K_{sp}(SrF_2) = 2{,}5 \times 10^{-9}$
4. Calcule la solubilidad en disolución acuosa, en moles por litro, para cada uno de los siguientes compuestos.
   (a) $BaCrO_4$, $K_{sp} = 1{,}2 \times 10^{-10}$
   (b) $PbBr_2$, $K_{sp} = 4{,}0 \times 10^{-5}$
   (c) CeF_3, $K_{sp} = 8 \times 10^{-16}$
   (d) $Mg_3(AsO_4)_2$, $K_{sp} = 2{,}1 \times 10^{-20}$
5. Clasifique los siguientes solutos en orden creciente de la solubilidad molar en agua: $AgCN$, $AgIO_3$, AgI, $AgNO_2$, Ag_2SO_4. Justifique su razonamiento.
6. ¿Cuál de las siguientes disoluciones saturadas espera que tenga el valor mayor de $[Mg^{2+}]$: **(a)** $MgCO_3$; **(b)** MgF_2; **(c)** $Mg_3(PO_4)_2$? Justifique su respuesta.
7. El agua potable fluorada contiene aproximadamente una parte por millón (ppm) de F^- ¿Es suficientemente soluble en agua el CaF_2 para ser utilizado como fuente de iones fluoruro para la fluoración del agua potable? Justifique su respuesta. (*Sugerencia*: piense que 1 ppm significa 1 g de F^- por cada 10^6 g de disolución).
8. En el esquema del análisis cualitativo de cationes el Bi^{3+} se detecta por la aparición de un precipitado blanco de hidróxido de bismutilo, BiOOH(s):

$$BiOOH(s) \rightleftharpoons BiO^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 4 \times 10^{-10}$$

   Calcule el pH de una disolución acuosa saturada de BiOOH.
9. Una disolución está saturada con palmitato de magnesio $[Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$, un componente del cerco de las bañeras] a 50 °C. ¿Cuántos miligramos de palmitato de magnesio precipitarán en 965 mL de esta disolución cuando se enfría a 25 °C? Para el $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$, $K_{sp} = 4{,}8 \times 10^{-12}$ a 50 °C y $3{,}3 \times 10^{-12}$ a 25 °C.
10. Una muestra a 95 °C de 725 mL de una disolución acuosa saturada de oxalato de calcio, CaC_2O_4, se enfría a 13 °C. ¿Cuántos miligramos de oxalato de calcio precipitarán? Para el CaC_2O_4, $K_{sp} = 1{,}2 \times 10^{-8}$ a 95 °C y $2{,}7 \times 10^{-9}$ a 13 °C.
11. Una muestra de 25,00 mL de una disolución *saturada* y transparente, de PbI_2 necesita 13,3 mL de una determinada disolución de $AgNO_3(aq)$ para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de $AgNO_3(aq)$?

$$I^-(PbI_2\ sat) + Ag^+(\text{a partir de } AgNO_3) \longrightarrow AgI(s)$$

12. Una muestra de 250 mL de disolución saturada de $CaC_2O_4(aq)$ necesita 4,8 mL de $KMnO_4(aq)$ 0,00134 M para su valoración en medio ácido. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el CaC_2O_4, obtenido con estos datos? En la reacción de valoración, el $C_2O_4{}^{2-}$ se oxida a CO_2 y el $MnO_4{}^-$ se reduce a Mn^{2+}.
13. Para precipitar todo el Ag^+ presente en 338 mL de una disolución saturada de $AgBrO_3$ como $Ag_2S(s)$, se necesitan 30,4 mL de $H_2S(g)$ medidos a 23 °C y 748 mm Hg. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el $AgBrO_3$?
14. Se agita un exceso de $Ca(OH)_2(s)$ con agua para obtener una disolución saturada. Se toma una muestra de 50,00 mL de la disolución saturada transparente, y necesita 10,7 mL de HCl 0,1032 M para su valoración. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el $Ca(OH)_2$?

Efecto del ion común

15. Calcule la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ ($K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$) en **(a)** agua pura; **(b)** 0,0862 M $MgCl_2$; **(c)** 0,0355 M KOH(aq)
16. ¿Cómo espera que afecte la presencia de cada uno de los siguientes solutos a la solubilidad molar del $CaCO_3$ en agua: **(a)** Na_2CO_3; **(b)** HCl; **(c)** $NaHSO_4$. Justifique su respuesta.
17. Describa los efectos de las sales KI y $AgNO_3$ sobre la solubilidad del AgI en agua.
18. Describa el efecto de la sal KNO_3 sobre la solubilidad del AgI en agua, y explique por qué es diferente de los efectos observados en el Ejercicio 17.

19. Una disolución de Na_2SO_4 0,150 M que está saturada con Ag_2SO_4 tiene $[Ag^+] = 9{,}7 \times 10^{-3}$ M. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el Ag_2SO_4 obtenido a partir de estos datos?

20. Si una muestra de 100,0 mL de Na_2SO_4(aq) 0,0025 M está saturada con $CaSO_4$, ¿cuántos gramos de $CaSO_4$ están presentes en la disolución? (*Sugerencia*: ¿es válida la simplificación habitual?)

21. ¿Qué valor de $[Pb^{2+}]$ debe mantenerse en $Pb(NO_3)_2$(aq) para que su solubilidad sea de $1{,}5 \times 10^{-4}$ mol PbI_2/L cuando se añade PbI_2(s)?

22. ¿Qué valor de $[I^-]$ debe mantenerse en KI(aq) para que su solubilidad sea de $1{,}5 \times 10^{-5}$ mol PbI_2/L cuando se añade PbI_2(s)?

23. ¿Puede disminuirse la solubilidad del Ag_2CrO_4 hasta $5{,}0 \times 10^{-8}$ mol Ag_2CrO_4/L utilizando CrO_4^{2-} como ion común? ¿y utilizando Ag^+? Justifíque su respuesta.

24. Un manual de datos incluye los valores de $K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-10}$ para el $BaSO_4$ y $5{,}1 \times 10^{-9}$ para el $BaCO_3$. Cuando se añade una disolución 0,50 M de Na_2CO_3(aq) a la disolución saturada de $BaSO_4$(aq), se forma un precipitado de $BaCO_3$(s). ¿Cómo justifica este hecho si el $BaCO_3$ tiene una K_{sp} mayor que la del $BaSO_4$?

25. Una determinada muestra de agua saturada con CaF_2 tiene un contenido de Ca^{2+} de 115 ppm (es decir, 115 g de Ca^{2+} por cada 10^6 g de la muestra de agua). ¿Cuál es el contenido de ion F^- del agua en ppm?

26. Suponiendo que para poder apreciar un precipitado a simple vista, debe pesar más de 1 mg. Si se añade 1,0 mL de NaCl(aq) 1,0 M a 100,0 mL de una disolución saturada y transparente de AgCl, ¿será capaz de ver el precipitado de AgCl(s) formado por efecto del ion común? Justifique su respuesta.

Criterios para la formación de un precipitado en una disolución

27. ¿Precipitará el MgF_2(s) si se añade una muestra de 22,5 mg de $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ a 325 mL de KF 0,035 M?

28. ¿Precipitará el $PbCl_2$(s) al añadir 155 mL de KCl(aq) 0,016 M a 245 mL de $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,175 M.

29. En una disolución 0,0055 M en Cd^{2+}(aq), ¿cuál es el pH mínimo al que se produce la precipitación de $Cd(OH)_2$(s)?

30. En una disolución 0,086 M en Cr^{3+}(aq), ¿cuál es el pH mínimo al que se produce la precipitación de $Cr(OH)_3$(s)?

31. ¿Se producirá una precipitación en los siguientes casos?
(a) Se añade 0,10 mg de NaCl a 1,0 L de $AgNO_3$(aq) 0,10 M
(b) Se añade una gota (0,05 mL) de KBr 0,10 M a 250 mL de una disolución saturada de AgCl.
(c) Se añade una gota (0,05 mL) de NaOH(aq) 0,0150 M a 3,0 L de una disolución que tiene 2,0 mg de Mg^{2+} por litro.

32. La electrólisis del $MgCl_2$(aq) puede representarse por

$$Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Se realiza la electrólisis de una muestra de 315 mL de $MgCl_2$ 0,185 M hasta que se recogen 0,652 L de H_2(g) medidos a 22 °C y 752 mm Hg. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2$(s) al realizar la electrólisis hasta este punto? (*Sugerencia*: observe que $[Mg^{2+}]$ permanece constante durante toda la electrólisis, pero $[OH^-]$ *aumenta.*)

33. Determine si pueden disolverse 1,50 g de $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico: $K_{a_1} = 5{,}2 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 5{,}4 \times 10^{-5}$) en 0,200 L de $CaCl_2$ 0,150 M sin que se forme CaC_2O_4(s) ($K_{sp} = 1{,}3 \times 10^{-9}$).

34. Se añaden 100,0 mL de una disolución saturada transparente de Ag_2SO_4 a 250,0 mL de una disolución saturada transparente de $PbCrO_4$. ¿Se formará algún precipitado? (*Sugerencia*: tenga en cuenta las diluciones efectuadas ¿Cuáles son los posibles precipitados?)

Precipitación completa

35. Cuando se añaden 200,0 mL de K_2CrO_4(aq) 0,350 M a 200,0 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0100 M, ¿qué porcentaje de Ag^+ queda *sin precipitar*?

36. Se añaden 175 mL de $AgNO_3$ 0,0208 M a 250 mL de K_2CrO_4 0,0380 M. ¿Qué porcentaje de los iones Ag^+ originales permanecen en la disolución?

37. En una disolución con una concentración inicial $[Cl^-] = 0{,}100$ M, si se mantiene constante un valor de $[Pb^{2+}] = 0{,}065$ M, ¿qué porcentaje de Pb^{2+} permanecerá en disolución después de la precipitación del $PbCl_2$(s)? ¿Qué valor de $[Cl^-]$ debería mantenerse para asegurar que solo queda sin precipitar el 1,0 por ciento del Pb^{2+}?

38. Los antiguos romanos añadían sulfato de calcio al vino para aclararlo y eliminar el plomo disuelto. ¿Cuál es el máximo valor de $[Pb^{2+}]$ que puede permanecer en el vino al que se ha añadido sulfato cálcico?

Precipitación fraccionada

39. Considere que la muestra de agua de mar descrita en el Ejemplo 18.6 contiene aproximadamente 440 g de Ca^{2+} por tonelada métrica (1 tonelada métrica = 10^3 kg; densidad del agua de mar = 1,03 g/mL).
(a) ¿Precipitará Ca(OH)2(aq) a partir del agua de mar bajo las condiciones establecidas, es decir, con $[OH^-] = 2{,}0 \times 10^{-3}$ M?
(b) ¿Es posible la separación de Ca^{2+} y Mg^{2+} a partir del agua de mar?

40. ¿Cuál de las siguientes disoluciones puede utilizarse para separar los cationes en una disolución acuosa en la que $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}] = 0{,}050$ M: NaCl(aq) 0,10 M, Na_2SO_4(aq) 0,05 M, NaOH(aq) 0,001 M o Na_2CO_3(aq) 0,50 M? Justifique la respuesta.

41. Se añade lentamente KI(aq) a una disolución con $[Pb^{2+}] = [Ag^+] = 0{,}10$ M. Para el PbI_2, $K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$; para el AgI, $K_{sp} = 8{,}5 \times 10^{-17}$.
(a) ¿Qué precipitado se formará primero, PbI_2 o AgI?
(b) ¿Qué $[I^-]$ es necesaria para que comience a precipitar el segundo catión?
(c) ¿Qué concentración del primer catión en precipitar permanece en disolución en el momento en que el segundo catión comienza a precipitar?
(d) ¿Pueden separarse eficazmente Pb^{2+}(aq) y Ag^+(aq) de sus yoduros por precipitación fraccionada?

42. A una disolución 0,010 M en CrO_4^{2-} y en SO_4^{2-}, se le añade lentamente $Pb(NO_3)_2$(aq) 0,50 M.
(a) ¿Cuál es el primer anión que precipita en la disolución?
(b) ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$ en el momento en que el segundo anión empieza a precipitar?
(c) ¿Se separan los dos aniones de forma eficaz por esta precipitación fraccionada?

43. Una disolución acuosa 2,00 M en $AgNO_3$ se añade lentamente desde una bureta a una disolución acuosa que es 0,0100 M en Cl^- y 0,250 M en I^-.
(a) ¿Qué ion, Cl^- o I^- es el primero en precipitar?
(b) Cuando el segundo ion comienza a precipitar, ¿qué concentración queda del primer ion?
(c) ¿Es posible la separación de Cl^- e I^- por precipitación fraccionada de esta disolución?

44. Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución 0,250 M en NaCl y 0,0022 M en KBr.
(a) ¿Qué anión precipitará primero, Cl^- o Br^-?
(b) ¿Cuál es el valor de $[Ag^+]$ en el momento en que el segundo anión empieza a precipitar?
(c) ¿Se pueden separar por completo el Cl^- y Br^- mediante esta precipitación fraccionada?

Solubilidad y pH

45. ¿Cuál o cuáles de los siguientes sólidos son probablemente más solubles en una disolución ácida que en agua pura: KCl, $MgCO_3$, FeS, $Ca(OH)_2$ o C_6H_5COOH? Justifique la respuesta.

46. ¿Cuál o cuáles de los siguientes sólidos son probablemente más solubles en una disolución básica que en agua pura: $BaSO_4$, $H_2C_2O_4$, $Fe(OH)_3$, $NaNO_3$ o MnS Justifique la respuesta.

47. La solubilidad del $Mg(OH)_2$ en una determinada disolución reguladora es 0,65 g/L. ¿Cuál debe ser el pH de la disolución reguladora?

48. Se añaden 0,150 L de $MgCl_2$ 0,100 M a 0,350 L de NH_3 0,150 M. ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ deben estar presentes para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$(s)?

49. Para el equilibrio

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}3 \times 10^{-33}$$

(a) ¿Cuál es el pH mínimo al que precipita el $Al(OH)_3$(s) en una disolución que es 0,075 M en Al^{3+}?
(b) Una disolución tiene $[Al^{3+}] = 0{,}075$ M y $[CH_3COOH] = 1{,}00$ M. ¿Cuál es la cantidad máxima de $NaCH_3COO$ que se puede añadir a 250,0 mL de esta disolución antes de que empiece la precipitación de $Al(OH)_3$(s)?

50. ¿Se formarán los siguientes precipitados en las condiciones indicadas?
(a) PbI_2(s) a partir de una disolución $1{,}05 \times 10^{-3}$ M en HI, $1{,}05 \times 10^{-3}$ M en NaI y $1{,}1 \times 10^{-3}$ M en $Pb(NO_3)_2$.
(b) Mg(OH)2(s) a partir de 2,50 L de $Mg(NO_3)_2$ 0,0150 M al que se ha añadido 1 gota (0,05 mL) de NH3 6,00 M.
(c) Al(OH)3(s) a partir de una disolución 0,010 M en Al^{3+}, 0,010 M en CH_3COOH y 0,010 M en $NaCH_3COO$.

Equilibrios de iones complejos

51. El $PbCl_2$(s) es mucho más soluble en HCl(aq) que en agua pura, pero su solubilidad en HNO_3(aq) no es muy diferente de la que tiene en el agua. Explique esta diferencia de comportamiento.

52. ¿Cuál de los siguientes compuestos es el más efectivo y cuál el menos efectivo para reducir la concentración de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ en una disolución que contiene este ion complejo: HCl, NH_3 o NH_4Cl? Justifique su respuesta.

53. En una disolución 0,0500 M en $[Cu(CN)_4]^{3-}$ y 0,80 M en CN^- libre, se ha encontrado que la concentración de Cu^+ es $6{,}1 \times 10^{-32}$ M. Calcule K_f de $[Cu(CN)_4]^{3-}$

$$Cu^+(aq) + 4\,CN^-(aq) \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{3-}(aq) \quad K_f = ?$$

54. Calcule $[Cu^{2+}]$ en una disolución de $CuSO_4$ (aq) 0,10 M que también es 6,0 M en NH_3 libre.

$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) \qquad K_f = 1{,}1 \times 10^{13}$$

55. ¿Se pueden mantener las siguientes concentraciones de iones en la misma disolución sin que se forme un precipitado: $[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 0{,}048$ M, $[S_2O_3^{2-}] = 0{,}76$ M y $[I^-] = 2{,}0$ M.

56. Una disolución es 0,10 M en NH_3 *libre*, 0,10 M en NH_4Cl y 0,015 M en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. ¿Se formará un precipitado de $Cu(OH)_2$(s) en esta disolución? K_{sp} de $Cu(OH)_2$ es $2{,}2 \times 10^{-20}$

57. Se disuelve una muestra de 0,10 mol de $AgNO_3$(s) en 1,00 L de NH_3 1,00 M. ¿Cuántos gramos de KI pueden disolverse en esta misma disolución sin que se forme un precipitado de AgI(s)?

58. Se prepara una disolución que tiene $[NH_3] = 1{,}00$ M y $[Cl^-] = 0{,}100$ M. ¿Cuántos gramos de $AgNO_3$ pueden disolverse en 1,00 L de esta misma disolución sin que se forme un precipitado de AgCl(s)?

Precipitación y solubilidades de los sulfuros metálicos

59. ¿Se pueden separar Fe^{2+} y Mn^{2+} precipitando FeS(s) y no MnS(s)? Suponga $[Fe^{2+}] = [Mn^{2+}] = [H_2S] = 0,10$ M. Elija un valor de $[H_3O^+]$ que asegure la precipitación máxima del FeS(s) sin que precipite el MnS(s). ¿Será completa la separación? Para FeS, $K_{spa} = 6 \times 10^2$; para MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$.

60. Una disolución es 0,05 M en Cu^{2+}, en Hg^{2+}, y en Mn^{2+}. ¿Qué sulfuros precipitarán si la disolución se hace 0,10 M en H_2S(aq) y 0,010 M en HCl(aq)? Para CuS, $K_{spa} = 6 \times 10^{-16}$; para HgS, $K_{spa} = 2 \times 10^{-32}$; para MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$.

61. Una disolución reguladora es 0,25 M en CH_3COOH–0,15 M en $NaCH_3COO$, saturada en H_2S (0,10 M), y tiene $[Mn^{2+}] = 0,15$ M.
(a) Demuestre que el MnS no precipitará en esta disolución (para el MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$).
(b) ¿Qué componente de la disolución reguladora debe aumentar su concentración y cuál es el valor mínimo para asegurar el comienzo de la precipitación del MnS(s)? Suponga que la concentración del otro componente de la disolución reguladora se mantiene constante. [Sugerencia: recuerde la Ecuación (18.8)].

62. Las siguientes expresiones se refieren a la precipitación o disolución de sulfuros metálicos. Utilice la información sobre el esquema del análisis cualitativo de cationes para predecir si una reacción tiene lugar hacia la derecha en una extensión apreciable y cuáles son los productos en cada caso.
(a) $Cu^{2+}(aq) + H_2S\,(aq\ sat.) \longrightarrow$
(b) $Mg^{2+}(aq) + H_2S\,(aq\ sat.) \xrightarrow{0,3\ M\ HCl}$
(c) $PbS(s) + HCl\,(0,3\ M) \longrightarrow$
(d) $ZnS(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

Análisis cualitativo de cationes

63. Suponga que se ha realizado un análisis cualitativo del grupo 1 de cationes y se ha tratado el precipitado de cloruros con NH_3(aq), sin el tratamiento previo con agua caliente. ¿Qué se puede observar y qué conclusiones válidas se pueden deducir sobre cationes presentes, cationes ausentes y cationes dudosos?

64. Demuestre que en el análisis cualitativo de cationes del grupo 1, si se obtiene 1,00 mL de disolución saturada de $PbCl_2$(aq) a 25 °C, hay suficiente Pb^{2+} para producir un precipitado de $PbCrO_4$(s). Suponga que en la prueba se utiliza 1 gota (0,05 mL) de K_2CrO_4 1,0 M.

65. La adición de HCl(aq) a una disolución que contiene varios cationes diferentes produce un precipitado blanco. El filtrado se separa, se trata con H_2S(aq) en HCl 0,3 M y no se forma precipitado. ¿Cuál o cuáles de las siguientes conclusiones son válidas? Justifique su respuesta.
(a) Probablemente están presentes: Ag^+, Hg_2^{2+} (o ambos).
(b) Probablemente el Mg^{2+} no está presente.
(c) Probablemente el Pb^{2+} no está presente.
(d) Probablemente el Fe^{2+} no está presente.

66. Escriba las ecuaciones iónicas netas para los siguientes procedimientos de análisis cualitativo de cationes.
(a) Precipitación de $PbCl_2$(s) en una disolución que contiene Pb^{2+}.
(b) Disolución de $Zn(OH)_2$(s) en una disolución de NaOH(aq).
(c) Disolución de $Fe(OH)_3$(s) en HCl(aq).
(d) Precipitación de CuS(s) en una disolución ácida de Cu^{2+} y H_2S.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

(Utilice los datos de los Capítulos 16 y 18 y del Apéndice D, cuando sea necesario).

67. Una determinada muestra de agua tiene 131 ppm de $CaSO_4$ (131 g de $CaSO_4$ por cada 10^6 g de agua). Si se hierve esta agua en un calentador de agua, ¿qué fracción del agua debe evaporarse antes de empezar a precipitar el $CaSO_4$(s)? Suponga que la solubilidad del $CaSO_4$(s) no varía mucho en el intervalo de temperatura de 0 a 100 °C.

68. En un manual de datos se encuentra que la solubilidad del $CaHPO_4$ es 0,32 g para $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$/L y $K_{sp} = 1 \times 10^{-7}$.

$$CaHPO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$$

(a) ¿Son consistentes estos datos? (Es decir, ¿coinciden las solubilidades molares que se obtienen de las dos formas diferentes?)
(b) Si hay discrepancia, ¿cómo lo justifica?

69. Se añade una muestra de 50,0 mL de Na_2SO_4(aq) 0,0152 M a 50,0 mL de $Ca(NO_3)_2$(aq) 0,0125 M. ¿Qué porcentaje de Ca^{2+} permanece sin precipitar?

70. ¿Qué porcentaje del Ba^{2+} en disolución, precipita como $BaCO_3$ si se mezclan volúmenes iguales de Na_2CO_3(aq) 0,0020 M y $BaCl_2$(aq) 0,0010 M?

71. Determine la solubilidad molar de la azida de plomo, $Pb(N_3)_2$ en una disolución reguladora con pH = 3,00, sabiendo que

$$Pb(N_3)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,N_3^-(aq) \qquad K_{sp} = 2,5 \times 10^{-9}$$

$$HN_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + N_3^-(aq) \qquad K_a = 1,9 \times 10^{-5}$$

72. Calcule la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en NH_4Cl(aq) 1,00 M.

73. El compuesto principal del mármol es el $CaCO_3$. El mármol se utiliza mucho para estatuas y trabajos ornamentales en edificios. Sin embargo, el mármol es atacado rápidamente por los ácidos. Determine la solubilidad del mármol (es decir, el valor de $[Ca^{2+}]$ en una disolución saturada) en **(a)** el agua de lluvia normal de pH = 5,6; **(b)** el agua de llu-

via ácida de pH 4,20. Suponga que la reacción neta que se produce es

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$

74. ¿Cuál es la solubilidad del MnS, expresada en gramos por litro, en una disolución reguladora que es 0,100 M en CH_3COOH y 0,500 M en $NaCH_3COO$? Para el MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$.

75. Escriba ecuaciones iónicas netas que representen las siguientes observaciones.
(a) Cuando se añade $CaCl_2$(aq) concentrado a Na_2HPO_4(aq) se forma un precipitado blanco que contiene 38,7 por ciento, en masa de Ca.
(b) Cuando se introduce un trozo de hielo seco [CO_2(s)] en una disolución diluida y transparente de cal apagada [$Ca(OH)_2$(aq)] se desprenden burbujas de gas. Al principio se forma un precipitado blanco, pero después se vuelve a disolver.

76. En relación a las reacciones descritas en el Ejercicio 75(b),
(a) ¿Se observará lo mismo si se sustituye el $Ca(OH)_2$(aq) por $CaCl_2$(aq)? Justifique la respuesta.
(b) Demuestre que el precipitado blanco se volverá a disolver si el $Ca(OH)_2$(aq) es aproximadamente 0,005 M, pero no si la disolución es saturada.

77. La reacción (18.10), descrita en el Ejemplo de recapitulación, se denomina *dismutación del carbonato*. En esta reacción, los aniones de un compuesto poco soluble (por ejemplo, hidróxidos y sulfatos), se obtienen en disolución acuosa en una concentración suficiente para poder ser identificados en los ensayos de análisis cualitativo. Suponga que se utiliza Na_2CO_3 3 M y que para su detección es suficiente una concentración de aniones de 0,050 M. Prediga si la transposición de carbonato será efectiva para detectar **(a)** el SO_4^{2-} del $BaSO_4$(s); **(b)** el Cl^- del AgCl(s); **(c)** el F^- del MgF(s).

78. Para la valoración del Ejemplo 18.7, compruebe la afirmación de que [Ag^+] aumenta muy rápidamente entre el punto en que el AgBr ha terminado de precipitar y aquel en que el Ag_2CrO_4 va a empezar a hacerlo.

79. Los compuestos de aluminio son solubles en disolución ácida, donde el aluminio existe como ion complejo $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, que representamos generalmente de forma simplificada como Al^{3+}(aq). También son solubles en medio básico, donde el aluminio(III) está presente formando el ion complejo$[Al(OH)_4]^-$. A ciertos valores intermedios de pH, la concentración de aluminio(III) que puede existir en disolución es mínima. Por tanto, una representación de la concentración total de aluminio(III) en disolución en función del pH, produce una curva con forma de U. Demuestre que es así con algunos cálculos.

80. La solubilidad del AgCN(s) en NH_3(aq) 0,200 M es $8{,}8 \times 10^{-6}$ mol/L. Calcule el valor de K_{sp} para el AgCN.

81. La solubilidad del $CdCO_3$(s) en KI(aq) 1,00 M es $8{,}8 \times 10^{-6}$ mol/L. Sabiendo que K_{sp} para el $CdCO_3$ es $5{,}2 \times 10^{-12}$, ¿cuál es el valor de K_f para $[CdI_4]^{2-}$?

82. Utilice la K_{sp} del $PbCl_2$ y la K_f del $[PbCl_3]^-$ para determinar la solubilidad molar del $PbCl_2$ en HCl(aq) 0,10 M. (*Sugerencia*: ¿cuál es la concentración total de las especies de plomo en la disolución?)

83. Se agita una mezcla de $PbSO_4$(s) y PbS_2O_3(s) con agua pura hasta que se forma una disolución saturada. Los dos sólidos se encuentran en exceso. ¿Cuál es el valor de [Pb^{2+}] en la disolución saturada? Para el $PbSO_4$, $K_{sp} = 1{,}6 \times 10^{-8}$; para el PbS_2O_3, $K_{sp} = 4{,}0 \times 10^{-7}$.

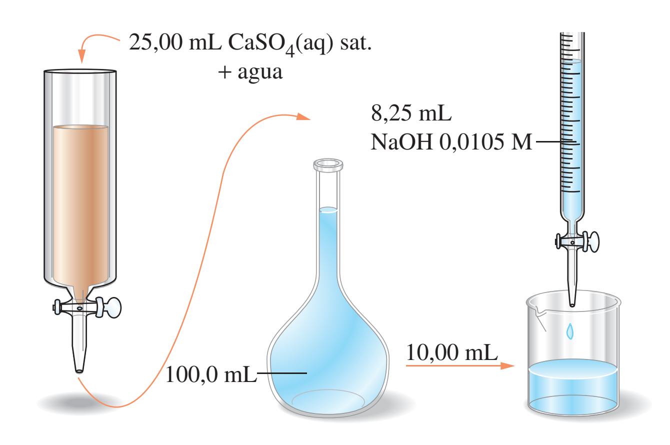
84. Utilice el método del Ejercicio 83 para determinar [Pb^{2+}] en una disolución saturada en contacto con una mezcla de $PbCl_2$(s) y $PbBr_2$(s).

85. Se añade una muestra de 2,50 g de Ag_2SO_4(s) a un vaso de precipitado que contiene 0,150 L de $BaCl_2$ 0,025 M.
(a) Escriba las ecuaciones de las reacciones que se producen.
(b) Describa el contenido final del vaso de precipitado, es decir, las masas de los precipitados presentes y las concentraciones de los iones en disolución.

86. ¿Cuántos moles de fluoruro sódico sólido deben añadirse a 1,0 L de una disolución saturada de fluoruro bárico, BaF_2, a 25 °C para aumentar la concentración de fluoruro hasta 0,030 mol/L? ¿Qué masa de BaF_2 precipita? Puede ignorar la hidrólisis del ion fluoruro. (*Sugerencia:* esta primera parte del problema se resuelve con mayor facilidad escribiendo debajo primero una una condición de electroneutralidad (*véanse* las páginas 721-722)).

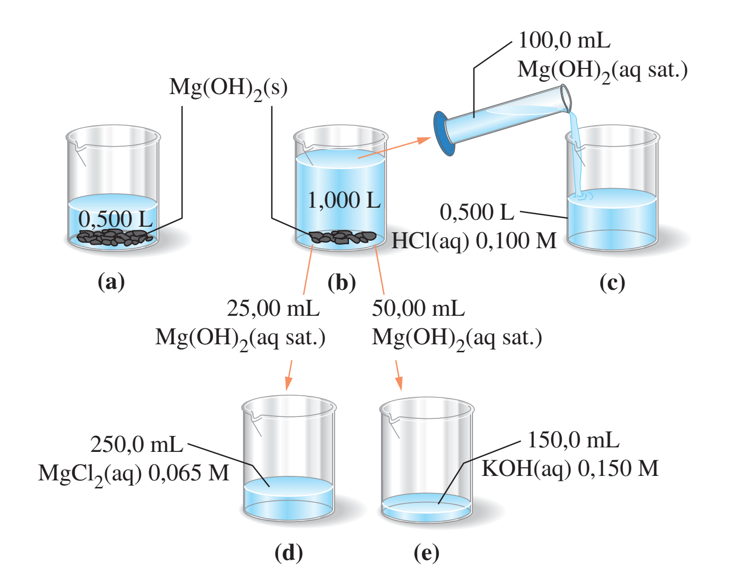
Problemas de seminario

87. En un experimento para medir K_{sp} del $CaSO_4$, [D. Masterman, *J. Chem. Educ.* **64,** 409 (1987)], se introduce una disolución saturada de $CaSO_4$ en la columna intercambiadora de iones del dibujo (descrita en el Capítulo 21). Cuando la disolución pasa a través de la columna, el medio intercambiador de iones retiene el Ca^{2+} y libera H_3O^+; aparecen *dos* iones H_3O^+ por cada ion Ca^{2+} en la disolución de salida. Como indica el dibujo, se introduce una muestra de 25,00 mL en la columna y el líquido de salida se recoge y se diluye hasta 100,0 mL en un matraz aforado. Una muestra de 10,00 mL de la disolución diluida necesita 8,25 mL de NaOH 0,0105 M para su valoración. Utilice estos datos para obtener el valor de K_{sp} para el $CaSO_4$.



88. En la *valoración de Mohr*, el Cl^- (aq) se valora con $AgNO_3$(aq) en disoluciones con un pH aproximado de 7. Por tanto, esta valoración es adecuada para la determinación del contenido de iones cloruro del agua potable. El indicador utilizado en la valoración es K_2CrO_4(aq). Cuando todo el Cl^- ha precipitado, se forma un precipitado pardo rojizo de Ag_2CrO_4(s). La reacción valorante es $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$. En el punto de equivalencia de la valoración, la mezcla de valoración consiste en AgCl(s) y una disolución que no tiene ni Ag^+ ni Cl^- en exceso. Tampoco hay Ag_2CrO_4(s), pero se forma inmediatamente después del punto de equivalencia.
(a) ¿Cuántos mililitros de $AgNO_3$(aq) 0,01000 M se necesitarían para valorar 100,0 mL de una muestra de agua urbana que tiene 29,5 mg de Cl^-/L?
(b) ¿Cuál es el valor de $[Ag^+]$ en el punto de equivalencia de la valoración de Mohr?
(c) ¿Cuál debe ser el valor de $[CrO_4^{2-}]$ en la mezcla a valorar para que no se produzca la precipitación del Ag_2CrO_4(s) hasta inmediatamente después del punto de equivalencia?
(d) Describa los efectos que se producirían sobre los resultados de la valoración si el valor de $[CrO_4^{2-}]$ fuera (1) mayor que el calculado en el apartado (c), o (2) menor que dicho valor calculado.
(e) ¿Piensa que se podría llevar a cabo la valoración de Mohr si se intercambiasen los reactivos, es decir, con el Cl^-(aq) como valorante y Ag^+(aq) en la muestra que se analiza? Justifique su respuesta.

89. El dibujo presentado a continuación, indica una serie de manipulaciones que comienzan con una disolución de $Mg(OH)_2$(aq) saturada. Calcule $[Mg^{2+}]$(aq) en cada una de las siguientes etapas
(a) Se encuentran en contacto 0,500 L de $Mg(OH)_2$(aq) saturado y $Mg(OH)_2$(s).
(b) Se añade 0,500 L de H_2O a 0,500 L de la disolución del apartado (a) y la disolución resultante se agita vigorosamente. Permanece $Mg(OH)_2$(s) sin disolver.
(c) Se toman 100,0 mL de la disolución transparente del apartado (b) y se añaden a 0,500 L de HCl(aq) 0,100 M.
(d) Se toman 25,00 mL de la disolución clara descrita en (b) y se añaden a 250,0 mL de $MgCl_2$(aq) 0,065 M.
(e) Se toman 50,00 mL de la disolución clara descrita en (b) y se añaden a 150,0 mL de KOH(aq) 0,150 M.



Ejercicios de autoevaluación

90. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** K_{sp}; **(b)** K_f; **(c)** Q_{sp}; **(d)** ion complejo.

91. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, métodos o fenómenos: **(a)** efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad; **(b)** precipitación fraccionada; **(c)** formación del par iónico; **(d)** análisis cualitativo de cationes.

92. Explique la diferencia importante entre cada par de términos: **(a)** solubilidad y constante del producto de solubilidad; **(b)** efecto del ion común y efecto salino; **(c)** par iónico y producto iónico.

93. Se satura agua pura con PbI_2 que es poco soluble. En relación a la concentración de iones plomo en la disolución, ¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta y qué es incorrecto en las otras? **(a)** $[Pb^{2+}] = [I^-]$; **(b)** $[Pb^{2+}] = K_{sp}$ de PbI_2; **(c)** $[Pb^{2+}] = [Pb^{2+}] = \sqrt{K_{sp}}$ de PbI_2; **(d)** $[Pb^{2+}] = 0{,}5[I^-]$.

94. Al añadir 1,85 g de Na_2SO_4 a 500.0 mL de disolución acuosa saturada de $BaSO_4$: **(a)** se reduce $[Ba^{2+}]$; **(b)** se reduce $[SO_4^{2-}]$; **(c)** aumenta la solubilidad del $BaSO_4$; **(d)** no tiene efecto alguno.

95. El soluto poco soluble Ag_2CrO_4 es *más* soluble en **(a)** agua pura; **(b)** K_2CrO_4 o,10 M; **(c)** KNO_3 0,25 M; **(d)** $AgNO_3$ 0,40 M.

96. Los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} están presentes en una disolución acuosa. Para precipitar uno de los iones y dejar al otro en la disolución, se añade **(a)** H_2S(aq); **(b)** H_2SO_4(aq); **(c)** HNO_3(aq) **(d)** NH_4NO_3(aq).

97. Alguna de las siguientes disoluciones produce un precipitado cuando la disolución se hace 2,00 M en NH_3. Las disoluciones son **(a)** $MgCl_2$(aq); **(b)** $FeCl_3$(aq); **(c)** $(NH_4)_2SO_4$(aq); **(d)** $Cu(NO_3)_2$(aq); **(e)** $Al_2(SO_4)_3$(aq).

98. Para aumentar la solubilidad molar del $CaCO_3$(s) en una disolución acuosa saturada, se añade **(a)** cloruro de amonio; **(b)** carbonato de sodio; **(c)** amoniaco; **(d)** más agua.

99. La mejor forma de asegurar la precipitación completa a partir de la disolución saturada de H_2S(aq) de un ion metálico, M^{2+}, como sulfuro, MS(s), es **(a)** añadir un ácido; **(b)** aumentar $[H_2S]$ en la disolución; **(c)** disminuir el pH; **(d)** calentar la disolución.

100. ¿Cuáles de los siguientes sólidos son probablemente más solubles en disolución ácida y cuáles lo son más en disolución básica? ¿Cuáles tienen probablemente una solubilidad que es independiente del pH? Justifíquelo. **(a)** $H_2C_2O_4$; **(b)** $MgCO_3$; **(c)** CdS; **(d)** KCl; **(e)** $NaNO_3$; **(f)** $Ca(OH)_2$.

101. Los iones Mg^{2+} y Cu^{2+} están presentes en la misma disolución acuosa. ¿Cuáles de los reactivos siguientes deben ser los mejores para separar estos iones, precipitando uno y dejando al otro en la disolución: NaOH(aq), HCl(aq), NH_4Cl(aq) o NH_3(aq)? Justifique su elección.

102. ¿Precipitará $Al(OH)_3$(s) a partir de una disolución reguladora que es 0,45 M en CH_3COOH y 0,35 M en $NaCH_3COO$, y además 0,275 M en Al^{3+}? Para el $Al(OH)_3$, $K_{sp} = 1{,}3 \times 10^{-33}$; para el CH_3COOH, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

103. Se mezclan disoluciones saturadas de fosfato de sodio, cloruro de cobre(II), y acetato de amonio. El precipitado es **(a)** acetato de cobre(II); **(b)** fosfato de cobre(II); **(c)** cloruro de sodio; **(d)** fosfato de amonio; **(e)** no hay precipitado.

104. ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene la solubilidad molar más alta? **(a)** MgF_2, $K_{sp} = 3{,}7 \times 10^{-8}$; **(b)** $MgCO_3$, $K_{sp} = 3{,}5 \times 10^{-8}$; **(c)** $Mg_3(PO_4)_2$, $K_{sp} = 1 \times 10^{-25}$; **(d)** Li_3PO_4, $K_{sp} = 3{,}2 \times 10^{-9}$.

105. El cloruro de plomo(II) es más soluble en **(a)** NaCl 0,100 M; **(b)** $Na_2S_2O_3$ 0,100M; **(c)** $Pb(NO_3)_2$ 0,100 M; **(d)** $NaNO_3$ 0,100 M; **(e)** $MnSO_4$ 0,100 M.

106. Para los siguientes iones en disolución, Hg^{2+}, I^-, Ag^+, y NO_3^-, la formación de un ion complejo ¿aumentará o disminuirá la cantidad de precipitado?

107. A partir de una disolución con $[[Ag(CN)_2]^-] = 0{,}012$ M, $[CN^-] = 1{,}05$ M y $[I^-] = 2{,}0$ M, ¿precipitará AgI(s)? Para el AgI, $K_{sp} = 8{,}5 \times 10^{-17}$; para el $[Ag(CN)_2]^-$, $K_f = 5{,}6 \times 10^{18}$.

108. Sin realizar cálculos detallados, indique si alguno de los siguientes compuestos será apreciablemente soluble en NH_3(aq): **(a)** CuS, $K_{sp} = 6{,}3 \times 10^{-36}$; **(b)** $CuCO_3$, $K_{sp} = 1{,}4 \times 10^{-10}$. Utilice también el hecho de que K_f para $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es $1{,}1 \times 10^{13}$.

109. El Apéndice E describe una ayuda de estudio útil conocida como mapa conceptual. Utilizando el método presentado en el Apéndice E, construir un mapa conceptual que relacione los diversos factores que afectan la solubilidad de los solutos poco solubles.

19

Espontaneidad. Entropía y energía Gibbs

La termodinámica hizo que a comienzos del siglo diecinueve se intentara mejorar la eficiencia de las máquinas de vapor, pero las leyes de la termodinámica se utilizan mucho más ampliamente en el campo de la química y también en biología, como veremos en este capítulo.

CONTENIDO

En el Capítulo 15, se ha estudiado que la reacción entre los gases nitrógeno y oxígeno no tiene lugar de forma apreciable en sentido directo a temperatura ambiente, pero a temperaturas *altas* alcanza un equilibrio con cantidades significativas de NO(g).

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

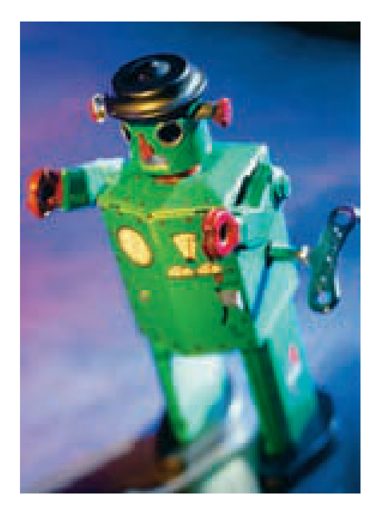
Otra reacción que implica los óxidos de nitrógeno es la conversión de NO(g) a $NO_2(g)$:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Esta reacción, a diferencia de la primera, produce en el equilibrio, cantidades mayores de $NO_2(g)$, a temperaturas *bajas.*

¿Qué sucede en estas dos reacciones para que la reacción directa de una esté favorecida a temperaturas altas y la otra esté favorecida a temperaturas bajas? El objetivo fundamental de este capítulo es desarrollar conceptos que nos ayuden a contestar cuestiones como ésta. Este capítulo, junto con el Capítulo 7, muestra la enorme capacidad de la termodinámica para proporcionar explicaciones de muchos fenómenos químicos.

◀ A lo largo del texto se adopta el nombre recomendado de la IUPAC de «energía Gibbs» para reemplazar los términos *energía libre* o *energía libre de Gibbs*.



▲ Cuando el resorte de este juguete mecánico se afloja, el juguete deja de moverse. El resorte no puede rebobinarse espontáneamente.

19.1 Espontaneidad: significado del cambio espontáneo

La mayoría de nosotros ha jugado con juguetes de cuerda (de resorte), bien sea un coche, una peonza o una caja de música. En todos los casos una vez que se suelta el juguete al que se ha dado cuerda (rebobinado) se mantiene funcionando hasta que se libera toda la energía almacenada en el resorte; después el juguete se para. El juguete nunca se rebobina por sí solo. Es necesaria la intervención humana (darle cuerda a mano). El funcionamiento de un resorte de rebobinado es un ejemplo de un proceso *espontáneo*. El rebobinado del resorte es un proceso *no espontáneo.* Ahora vamos a examinar el significado científico de estos dos procesos.

Un **proceso espontáneo** es un proceso que tiene lugar en un sistema que se deja evolucionar por sí mismo; una vez comienza, no es necesaria ninguna acción desde fuera del sistema (acción externa) para hacer que el proceso continúe. Inversamente, un **proceso no espontáneo** no se produce *a menos* que se aplique de forma continua alguna acción externa. Considere la oxidación de una tubería de hierro expuesta a la atmósfera. Aunque el proceso ocurre muy lentamente, lo hace de forma continua. Como resultado, la cantidad de hierro disminuye y la cantidad de óxido aumenta, hasta que se alcanza un estado final de equilibrio en el que prácticamente todo el hierro se ha convertido en óxido de hierro(III). Decimos que la reacción

$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$$

► Espontáneo: «que se produce sin cultivo o sin cuidados del hombre». *Diccionario de la Lengua Española. Real Academia*, 2009.

es *espontánea*. Ahora considere la situación inversa: extracción de hierro puro a partir de óxido de hierro(III). No deberíamos decir que el proceso es imposible pero sin duda es *no espontáneo*. De hecho, este proceso inverso no espontáneo se utiliza para obtener hierro a partir de mineral de hierro.

Más tarde, en este capítulo, consideraremos los criterios cuantitativos específicos para el cambio espontáneo, pero ya podemos identificar algunos procesos espontáneos intuitivamente. Por ejemplo, en la neutralización de NaOH(aq) con HCl(aq), el cambio neto que se produce es

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Hay muy poca tendencia a la reacción inversa, a que se produzca la autodisociación, de forma que la reacción de neutralización es una reacción espontánea. Sin embargo la fusión del hielo es espontánea a temperaturas por encima de 0 °C pero no espontánea por debajo de 0 °C.

En este punto de la discusión de la espontaneidad, podemos concluir que, a la presión ambiente

- Si un proceso es espontáneo, el proceso inverso es *no espontáneo*.
- Tanto los procesos espontáneos como los no espontáneos son *posibles*, pero solamente los procesos espontáneos se producirán *sin intervención* humana. Los procesos no espontáneos requieren que un agente externo actúe sobre el sistema.
- Algunos procesos espontáneos se producen muy lentamente y otros se producen más rápidamente. Por ejemplo, la fusión de un cubo de hielo que se ha dejado caer en agua fría a 1 °C es un proceso espontáneo que transcurre lentamente. La fusión de un cubo de hielo que se ha dejado caer en agua caliente a 99 °C es un proceso espontáneo que transcurre rápidamente. Espontáneo no es sinónimo de rápido.

▲ La fusión de un cubo de hielo se produce espontáneamente a temperatura superior a 0 °C.

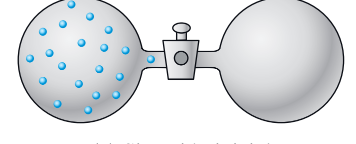
Sin embargo nos gustaría ir más allá. Queremos ser capaces de predecir para un proceso si el cambio espontáneo es el sentido directo o inverso, de manera que necesitamos un criterio para el cambio espontáneo. Para empezar, busquemos una pista considerando sistemas mecánicos. Una pelota corre hacia abajo en una cuesta, y el agua fluye hacia el nivel más bajo. Una característica común de estos procesos es que *la energía potencial disminuye*.

Para los sistemas químicos la propiedad análoga a la energía potencial de un sistema químico es la energía interna (U) o la propiedad estrechamente relacionada con ella que es la entalpía (H). En la década de 1870, los químicos P. Berthelot y J. Thomsen propu-

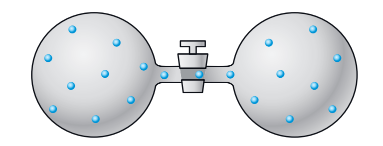
sieron que la dirección del cambio espontáneo es aquella en la que disminuye la entalpía de un sistema. En un sistema en el que disminuye la entalpía, el calor es cedido por el sistema a los alrededores. Berthelot y Thomsen llegaron a la conclusión de que las reacciones exotérmicas deberían ser espontáneas. De hecho, muchos procesos exotérmicos son espontáneos, pero algunos no lo son. Más aún, algunas reacciones endotérmicas *son* espontáneas. Por tanto, no podemos predecir si un proceso es espontáneo solo a partir de su cambio entálpico. A continuación se citan tres ejemplos de procesos espontáneos y *endotérmicos.*

- La fusión del hielo a temperatura ambiente.
- La evaporación del éter dietílico líquido en un vaso de precipitados abierto.
- La disolución de nitrato de amonio en agua.

Habrá que buscar otras funciones termodinámicas diferentes al cambio entálpico (ΔH) como criterio del cambio espontáneo.



(a) Situación inicial



(b) Después de la expansión frente al vacío

▲ FIGURA 19.1
Expansión de un gas ideal en el vacío
(a) Inicialmente, un gas ideal está confinado en el balón de vidrio de la izquierda, a la presión de 1,00 atm. **(b)** Cuando se abre la llave, el gas se expande en el balón de la derecha que es idéntico al otro. En la situación final, el gas se distribuye entre los dos balones a una presión de 0,50 atm.

19.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es correcto decir que un proceso espontáneo es un proceso rápido y un proceso no espontáneo es un proceso muy lento? Justifique su respuesta.

19.2 El concepto de entropía

Continuando la búsqueda de un criterio para el cambio espontáneo, observe la Figura 19.1 que muestra dos balones de vidrio idénticos, unidos por una llave de paso. Inicialmente, el balón de la izquierda contiene un gas ideal a 1,00 atm de presión y en el balón de la derecha se ha hecho el vacío. Cuando la válvula se abre, el gas se expande inmediatamente hacia el balón en el que se ha hecho el vacío. Después de la expansión, las moléculas se dispersan en el interior de todo el recipiente, con el mismo número de moléculas, prácticamente, en ambos balones y una presión de 0,50 atm. ¿Cuál es la causa de esta expansión espontánea del gas a temperatura constante?

Una de las características de un gas ideal es que su energía interna (U) no depende de la presión del gas, sino únicamente de la temperatura. Por tanto, en esta expansión, $\Delta U = 0$. El cambio de entalpía también es cero: $\Delta H = 0$. Esto significa que la expansión no está causada por la caída a un estado de energía más bajo. Una imagen mental adecuada para «explicar» la expansión es que las moléculas de gas tienden a dispersarse en el volumen mayor disponible a una presión menor. Una explicación más científica de las causas es que, para la misma energía total, en el volumen expandido se encuentran disponibles un mayor número de niveles de energía traslacional en los que pueden distribuirse las moléculas del gas. La tendencia del sistema es que la energía se disperse en el mayor número posible de niveles de energía.

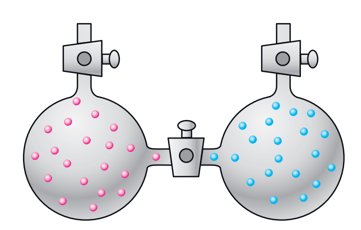
RECUERDE

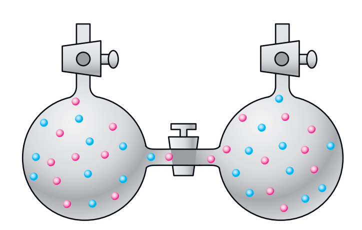
que la relación entre U y H es: $H = U + PV$ y $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Para una cantidad fija de un gas ideal a temperatura constante, PV = constante, $\Delta(PV) = 0$ y $\Delta H = \Delta U$.

Una situación parecida es la mezcla de gases ideales, representada en la Figura 19.2. En este caso, los dos balones se llenan inicialmente con diferentes gases ideales a 1,00 atm. Cuando la llave se abre, los gases se mezclan. El cambio que resulta es fundamentalmente el de la expansión del gas ideal descrito en la Figura 19.1, pero por duplicado. Es decir, cada gas se expande en el nuevo volumen disponible, independientemente del otro gas (recuerde la ley de Dalton de las presiones parciales, Sección 6.6). De nuevo, las moléculas de cada gas expandido tienen más niveles de energía traslacional disponibles, la energía del sistema se ha dispersado. De nuevo, la energía interna y la entalpía del sistema no cambian con la expansión.

Entropía

La propiedad termodinámica relacionada con la forma en la que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles microscópicos de energía disponibles, se denomina **entropía.**


(a) Antes de la mezcla


(b) Después de la mezcla

▲ FIGURA 19.2
Mezcla de gases ideales
El volumen total del sistema y la presión total del gas permanecen constantes. El cambio neto es que **(a)** antes de la mezcla, cada gas estaba confinado en la mitad del volumen total (un solo balón) a una presión de 1,00 atm, y **(b)** después de la mezcla, los dos gases se han expandido ocupando el volumen total (ambos balones) y ejercen una presión parcial de 0,50 atm.

Cuanto mayor es el número de configuraciones (es decir, microestados) de las partículas microscópicas (átomos, iones, moléculas) entre los niveles de energía en un estado particular de un sistema, mayor es la entropía de este sistema.

La entropía se representa por el símbolo S. Igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una función de estado (*véase* la página 256). Toma un valor único para un sistema en el que se han establecido la temperatura, la presión y la composición. El **cambio de entropía**, ΔS, es la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema, y también toma un único valor.

En la expansión del gas de la Figura 19.1, la entropía del gas *aumenta* y $\Delta S > 0$. En la mezcla de gases representada en la Figura 19.2, la entropía también aumenta, un hecho que podemos representar de forma simbólica.

$$A(g) + B(g) \longrightarrow \text{mezcla de } A(g) \text{ y } B(g)$$

$$\Delta S = S_{\text{mezcla de gases}} - [S_{A(g)} + S_{B(g)}] > 0$$

Como ambas expansiones ocurren de forma espontánea y ninguna va acompañada por un cambio en la energía interna o entalpía, parece posible que *los aumentos de entropía refuerzan procesos espontáneos*. Esta es una proposición que tendremos que analizar más adelante, pero vamos a aceptarla por ahora, de forma tentativa.

La ecuación de Boltzmann para la entropía

La conexión entre cambios macroscópicos, como la mezcla de gases, y la naturaleza microscópica de la materia fue enunciada por Ludwig Boltzmann. La ruptura conceptual que hizo Boltzmann fue asociar el número de niveles de energía en el sistema con el número de formas de ordenar las partículas (átomos, iones o moléculas) en estos niveles de energía. Los niveles de energía microscópicos también se denominan *estados*, y las formas particulares de distribuirse un cierto número de partículas entre estos estados, se denominan *microestados*. Cuantos más estados pueden ocupar un determinado número de partículas, más microestados tiene el sistema. Cuantos más microestados existen, mayor es la entropía. Boltzmann obtuvo la relación

$$S = k \ln W \quad \textbf{(19.1)}$$

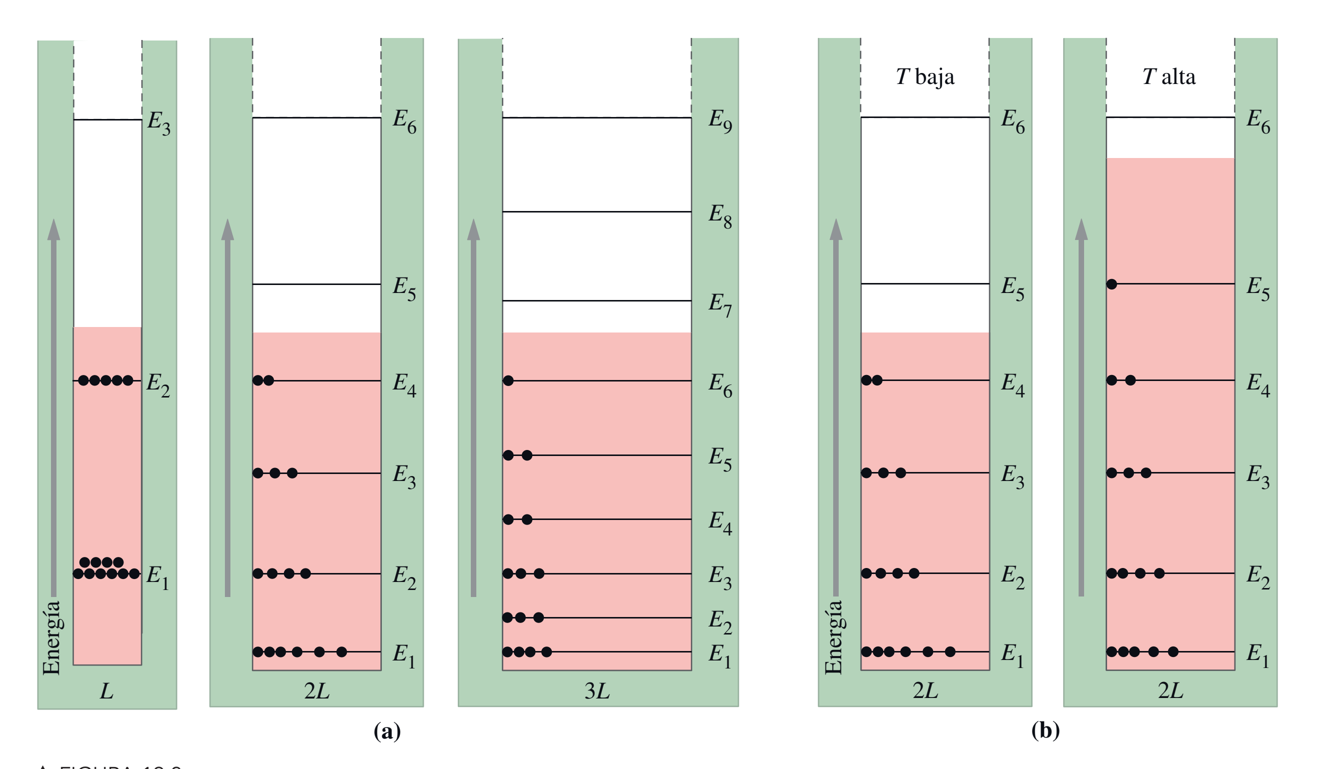
donde S es la entropía, k es la constante de Boltzmann y W es el número de microestados. Consideramos la constante de Boltzmann como la constante de los gases por molécula; es decir, $k = R/N_A$. (Aunque no se introdujo k específicamente en la discusión de la teoría cinético-molecular, R/N_A aparece en la Ecuación 6.21.) El número de microestados, W, es el número de formas en las que los átomos o moléculas pueden situarse en los estados disponibles y seguir teniendo la misma energía total. Cada ordenación permitida de las partículas constituye uno de los microestados, de forma que W es el número total de microestados que corresponde a la misma energía.

▲ Busto de Ludwig Boltzmann en su tumba en Viena
La famosa ecuación de Boltzmann esta inscrita en su tumba. Cuando Boltzmann murió, el término «log» se utilizaba tanto para los logaritmos naturales como para los decimales; el símbolo «ln» no se había adoptado todavía.

Vamos a explorar un poco más la conexión entre el número de microestados (W) y la entropía (S) utilizando un pequeño cristal monodimensional de cuatro moléculas de óxido nitroso, NO. A $T = 0$ K, las cuatro moléculas de NO se alinean como NO ··· NO ··· NO ··· NO, que es el único microestado posible. Por tanto, $W = 1$ y $S = 0$. Consideremos ahora lo que sucede cuando la temperatura se aumenta justo lo suficiente para permitir que gire solo un NO. Dicho aumento de temperatura se corresponde con un aumento de la energía interna del sistema. Ahora son posibles cuatro microestados, NO ··· NO ··· NO ··· ON; NO ··· NO ··· ON ··· NO; NO ··· ON ··· NO ··· NO y ON ··· NO ··· NO ··· NO; W es igual a 4. Utilizando la ecuación de Boltzmann, obtenemos que $S = k \ln 4 = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}) \ln 4 = 1{,}9141 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$ Al aumentar la energía del sistema, aumenta el número de microestados; por tanto, aumentará la entropía del sistema

¿Cómo podemos utilizar la ecuación de Boltzmann para tener en cuenta la distribución de las partículas microscópicas entre los niveles de energía de un sistema? Vamos a considerar de nuevo el modelo de partícula en una caja para una onda de materia (*véase* la página 318). Concretamente, podemos utilizar la ecuación $E = n^2h^2/8mL^2$ para calcular algunos niveles de energía para una onda de materia en una caja monodimensional. En el diagrama de niveles de energía de la Figura 19.3(a), se muestran niveles de energía representativos para una partícula en cajas de longitudes L, $2L$, y $3L$. Observamos la siguiente relación entre la longitud de la caja y el número de niveles: L, *tres* niveles; $2L$, *seis* niveles; y $3L$, *nueve* niveles. Cuando los alrededores de la caja se expanden, el número de niveles disponibles de energía aumenta y la separación entre los niveles disminuye, lo que produce un aumento de los niveles de energía accesibles. Al ampliar este modelo al espacio tridimensional y a grandes números de moléculas de gas, encontramos que cuando la presión del gas disminuye hay menos población de moléculas en un número determinado de niveles de energía y las moléculas se expanden en un volumen mayor. Por tanto hay una mayor dispersión de la energía y la entropía aumenta.

Podemos utilizar el mismo modelo de partícula en una caja para comprender el efecto del aumento de temperatura de una sustancia en la entropía del sistema. Consideraremos un gas pero nuestras conclusiones son igualmente válidas para un líquido o un sólido. A temperaturas bajas, a las que las moléculas tienen una energía baja, las moléculas de gas pueden ocupar solamente unos pocos niveles de energía; el valor de W es pequeño, y la entropía es baja. Cuando la temperatura aumenta, la energía de las moléculas aumenta y éstas tienen acceso a un mayor número de niveles de energía. Por tanto, el número de microestados accesibles (W) aumenta y la entropía aumenta. (*véase* la Figura 19.3(b)).



▲ FIGURA 19.3
Niveles de energía para una partícula en una caja monodimensional
(a) Los niveles de energía de una partícula en una caja son más numerosos, y más próximos entre sí, al aumentar la longitud de la caja. El intervalo de niveles de energía accesibles térmicamente se indica mediante la banda coloreada. Los círculos sólidos representan un sistema que consiste en 15 partículas. Cada dibujo representa un microestado individual del sistema. Puede ver que cuando la longitud de la caja aumenta hay muchos más microestados disponibles para las moléculas para una valor determinado de energía térmica. Cuando el número de posibles microestados para un valor determinado de la energía total aumenta, también aumenta la entropía. **(b)** Cuando la temperatura aumenta, se hacen accesibles un mayor número de niveles de energía en una caja de longitud fija. Al aumentar la energía media de las partículas, la energía interna y la entropía aumentan también al subir la temperatura.

En resumen, podemos describir el estado de un sistema termodinámico de dos maneras: la descripción macroscópica, en términos de funciones de estado, P, V, y T; y la descripción microscópica, que requiere el conocimiento de la posición y la velocidad de cada partícula (átomo o molécula) en el sistema. La ecuación de Boltzmann proporciona la conexión entre las dos.

Cambio entrópico

▶ El número de estados posibles, W, está determinado por las propiedades de un sistema. Cuando tiene lugar un proceso, el acoplamiento debe hacer el sistema más amplio; por tanto W debe aumentar al desplazarse un sistema espontáneamente hasta un equilibrio diferente.

Un cambio entrópico se basa en dos magnitudes medibles: calor (q) y temperatura (T). Ambos factores afectan a la disponibilidad de niveles de energía a las partículas microscópicas del sistema. La siguiente ecuación relaciona estos factores con el cambio entrópico,

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (19.2)$$

donde T es la temperatura Kelvin. Observe que ΔS es directamente proporcional a la cantidad de calor, porque cuanta más energía se añade al sistema (como calor), mayor es el número de niveles de energía disponibles para las partículas microscópicas. Al aumentar la temperatura, también aumenta la disponibilidad de los niveles de energía, pero para una determinada cantidad de calor, el aumento proporcional en el número de niveles de energía es mayor a bajas temperaturas. Esto es debido a que ΔS es inversamente proporcional a la temperatura Kelvin.

La Ecuación (19.2) parece sencilla pero no lo es. Si S es una función de estado, ΔS de un sistema debe ser independiente del camino por el que ha perdido o ganado el calor. A la inversa, como el valor de q normalmente depende del camino elegido, (*recuerde* la Sección 7.6), la Ecuación (19.2) es válida solo para un camino cuidadosamente definido. El camino debe ser de un tipo denominado *reversible*, para el que $q = q_{rev}$. Como se indicó en el Capítulo 7, un **proceso reversible** es aquel que puede invertir su sentido con solo

19.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Existe alguna manera natural de incorporar el concepto de cambio infinitesimal en la obtención de la Ecuación (19.2)?

El cambio infinitesimal de entropía, dS que acompaña a un flujo de calor reversible infinitesimal dq_{rev} es $dS = dq_{rev}/T$. Ahora imagine que el cambio en un sistema desde el estado 1 al estado 2 se lleva a cabo en una serie de etapas reversibles infinitesimales de este tipo. La suma de todas estas cantidades infinitesimales mediante el cálculo integral conduce a ΔS.

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Si el cambio de estado es isotérmico (a temperatura constante), podemos escribir

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

y hemos obtenido de nuevo la Ecuación (19.2).

Comenzando con las expresiones equivalentes para dq_{rev}, ΔS puede relacionarse con otras propiedades del sistema. Para la expansión isotérmica reversible de un gas ideal, $dq_{rev} = -dw_{rev}$, lo que lleva a la Ecuación (19.10) de la página 839, que describe ΔS en términos de volúmenes de gas. En el Ejercicio 86, la sustitución $dq_{rev} = C_p dT$ conduce al valor de ΔS que acompaña a un cambio reversible en la temperatura.

un cambio infinitesimal de alguna propiedad del sistema en el sentido opuesto (*véase* la Figura 7.12). Como las unidades de q son J y $1/T$ tiene unidades de K^{-1}, las unidades del cambio entrópico, ΔS, son J/K o JK^{-1}.

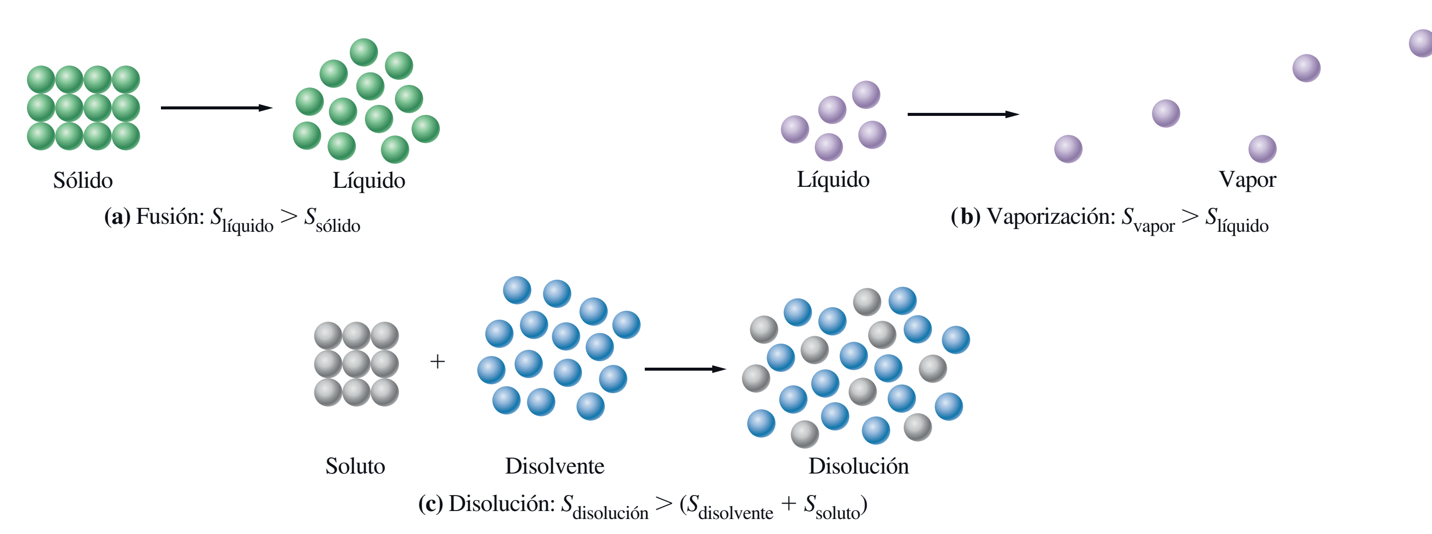
En algunos casos, es difícil construir imágenes mentales para establecer cómo cambia la entropía de un sistema durante el proceso. Sin embargo, en muchos casos, un aumento o disminución de la accesibilidad de las partículas microscópicas a los niveles de energía de un sistema es paralela al aumento o disminución en el *número* de partículas microscópicas y al *espacio disponible* para ellas. Como consecuencia, a menudo podemos hacer predicciones cualitativas sobre el cambio de entropía basándonos en estos dos factores. Vamos a comprobar esto, considerando de nuevo los tres procesos endotérmicos indicados en la conclusión de la Sección 19.1 e ilustrados en la Figura 19.4.

En el punto de fusión del hielo, un sólido cristalino es sustituido por un líquido menos estructurado. Las moléculas que estaban en posiciones relativamente fijas en el sólido, con el movimiento limitado al de tipo vibracional, ahora están libres para moverse un poco. Las moléculas han ganado algo de movimiento traslacional y rotacional. El número de niveles de energía microscópicos accesibles ha aumentado y, por tanto, la entropía también.

En el proceso de vaporización, un líquido es sustituido por un gas que todavía se encuentra menos estructurado que el líquido. Las moléculas en estado gaseoso, como pueden moverse en un volumen muy grande, tienen muchos más niveles de energía accesibles que en el estado líquido. La energía puede distribuirse en un número mucho mayor de niveles de energía microscópicos en el gas que en el líquido. La entropía del estado gaseoso es mucho mayor que la del estado líquido.

En la disolución de nitrato de amonio en agua, por ejemplo, un sólido cristalino y un líquido puro son reemplazados por una mezcla de iones y moléculas de agua en estado líquido (disolución). Esta situación es algo más complicada que las dos primeras porque se produce una disminución de entropía asociada con la formación de racimos (*clusters**) de moléculas de agua en torno a los iones debido a las fuerzas ion-dipolo. Sin embargo, predomina el aumento de entropía que acompaña la destrucción de la red cristalina del sólido, y para el proceso global de disolución, $\Delta S > 0$.

En cada uno de los tres procesos espontáneos y endotérmicos discutidos aquí, el aumento de entropía ($\Delta S > 0$) supera el calor que debe ser absorbido ($\Delta H > 0$), y los procesos son espontáneos.



▲ FIGURA 19.4
Tres procesos en los que aumenta la entropía
Cada uno de los procesos representados aquí, **(a)** la fusión de un sólido, **(b)** la evaporación de un líquido y **(c)** la disolución de un soluto, producen un aumento de entropía. Para el apartado (c), la generalización es más adecuada para disoluciones de no electrolitos, en las que no existen las fuerzas ion-dipolo.

* N. del T.: una traducción adecuada en español a la palabra inglesa *cluster* puede ser «racimo» o «conglomerado», para describir la situación de un conjunto de moléculas situadas en un espacio reducido y en contacto entre ellas.

En resumen, se puede esperar que la entropía *aumente* en las siguientes situaciones

- Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
- Al formarse gases a partir de sólidos o de líquidos.
- Al aumentar el número de moléculas de gas como consecuencia de una reacción química.
- Al aumentar la temperatura de una sustancia. (El aumento de temperatura significa un mayor número de niveles de energía accesibles para el aumento del movimiento molecular, ya sea el movimiento vibracional de átomos o iones en un sólido, o el movimiento translacional y rotacional de moléculas en un líquido o gas.)

Estas generalizaciones se aplican en el Ejemplo 19.1.

EJEMPLO 19.1 Predicciones cualitativas de cambios de entropía en procesos químicos

Prediga si cada uno de los siguientes procesos implica un aumento o disminución de la entropía, o si el resultado es dudoso.

(a) La descomposición de nitrato de amonio, un fertilizante y explosivo potente:

$$2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(g) + O_2(g)$$

(b) La conversión de SO_2 a SO_3, un paso clave en la obtención de ácido sulfúrico:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

(c) La extracción de sacarosa a partir del jugo de caña de azúcar:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(s)$$

(d) La reacción del «gas de agua», implicada en la gasificación de la hulla:

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Planteamiento

Aplique las generalizaciones resumidas anteriormente. Tres de los procesos son reacciones químicas, y para estos procesos debe considerarse en primer lugar si el número de moléculas de gas aumenta o disminuye.

Resolución

(a) Aquí un sólido proporciona una gran cantidad de gas. La entropía aumenta.

(b) Tres moles de reactivos gaseosos producen 2 moles de productos gaseosos. La pérdida de un mol de gas indica la pérdida de volumen disponible a un número menor de moléculas de gas. Esta pérdida reduce el número de posibles configuraciones para las moléculas en el sistema y el número de niveles de energía microscópicos accesibles. La entropía disminuye.

(c) Cuando las moléculas de sacarosa abandonan la disolución y se organizan en un estado cristalino, presentan una reducción en su movilidad y en el número de formas en las que puede almacenarse su energía. La entropía disminuye.

(d) Las entropías de los cuatro gases son probablemente diferentes porque sus estructuras moleculares son diferentes. Si bien el número de moles de los gases es el mismo en ambos lados de la ecuación, el cambio de entropía probablemente será pequeño si la temperatura es constante. Sobre la base de las generalizaciones señaladas en esta misma sección, no podemos determinar si la entropía aumenta o disminuye.

Conclusión

Como se verá pronto, la capacidad para predecir aumentos o disminuciones de entropía ayuda a conocer cuando un proceso tendrá lugar espontáneamente en sentido directo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga si la entropía aumenta o disminuye en las siguientes reacciones. **(a)** El proceso Claus para eliminar H_2S del gas natural: $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(g)$; **(b)** la descomposición del óxido de mercurio(II): $2\ HgO(s) \longrightarrow 2\ Hg(l) + O_2(g)$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga si la entropía aumenta o disminuye, o si el resultado es incierto en cada una de las siguientes reacciones: **(a)** $Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\ Ag(s)$; **(b)** el proceso cloro-sosa, $2\ Cl^-(aq) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrolisis}} 2\ OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$.

19.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La Figura 19.1 ilustra un proceso espontáneo mediante la expansión de un gas ideal en el interior de un balón de vidrio en el que se ha hecho el vacío. Utilice el modelo de partícula en una caja monodimensional para representar la situación inicial de la Figura 19.1. Utilice un segundo modelo de partícula en una caja para representar el sistema después de la expansión en el vacío. Utilice estos modelos para explicar de acuerdo con una base microscópica por qué esta expansión es espontánea. (*Sugerencia:* Suponga que el volumen de los balones es semejante a la longitud de la caja.)

19.3 Evaluación de la entropía y cambios entrópicos

En la sección anterior, insistimos en la dificultad de calcular un cambio entrópico mediante la Ecuación (19.2) y nos centramos en hacer predicciones cualitativas sobre los cambios entrópicos. En unos pocos casos, es posible un simple cálculo directo de ΔS, como veremos en esta sección. También, encontraremos que, a diferencia de la energía interna y la entalpía, es posible determinar los valores de entropía *absolutos*.

Cambios de fase o transiciones de fase

En el equilibrio entre dos fases, el intercambio de calor puede realizarse de forma reversible y la cantidad de calor es igual al cambio de entalpía para la transición, $\Delta_{trs}H$. En estos casos podemos escribir la Ecuación (19.2) como

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \qquad \textbf{(19.3)}$$

En lugar de utilizar el símbolo general «trs» para representar una transición, podemos ser más específicos sobre el cambio de fase implicado, como «fus» para la fusión de un sólido y «vap» para la vaporización de un líquido. Si las transiciones implican condiciones en el estado estándar (1 bar ≈ 1 atm de presión), utilizamos también el signo de grado (°). Así, para la fusión del hielo en su punto de fusión normal,

$$H_2O(s, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(l, 1\ atm) \qquad \Delta_{fus}H° = 6{,}02\ kJ\ mol^{-1}\ a\ 273{,}15\ K$$

el cambio de entropía estándar es

$$\Delta_{fus}S° = \frac{\Delta_{fus}H°}{T_{mp}} = \frac{6{,}02\ kJ\ mol^{-1}}{273{,}15\ K} = 2{,}20 \times 10^{-2}\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$$
$$= 22{,}0\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

RECUERDE
que el punto de fusión normal y el punto de ebullición normal se determinan a la presión de 1 atm. La diferencia entre 1 atm y la presión del estado estándar de 1 bar es tan pequeña que normalmente podemos despreciarla.

Los cambios de entropía dependen de la cantidad de sustancia implicada y normalmente se expresan como una magnitud molar.

Una generalización útil, conocida como **regla de Trouton**, establece que para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normal la *entropía de vaporización* molar estándar tiene un valor aproximado de 87 J mol^{-1} K^{-1}.

$$\Delta_{vap}S° = \frac{\Delta_{vap}H°}{T_{bp}} \approx 87\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \qquad \textbf{(19.4)}$$

Por ejemplo, los valores de $\Delta_{vap}S°$ para el benceno (C_6H_6) y octano (C_8H_{18}) son aproximadamente 87,1 y 86,2 J mol^{-1} K^{-1}, respectivamente. Si la accesibilidad a los niveles de energía microscópicos acrecentada en la transferencia de un mol de moléculas de líquido a vapor a 1 atm de presión, es aproximadamente comparable para los diferentes líquidos, entonces, podríamos esperar valores de $\Delta_{vap}S°$ similares.

19.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Puede deducirse la entropía termodinámica (Ecuación 19.2), $\Delta S = q_{rev}/T$, a partir de la entropía estadística (Ecuación 19.1), $S = k \ln W$?

Se puede deducir, pero una deducción rigurosa es muy compleja. Sin embargo, utilizando para los alrededores un sistema de niveles de energía separados uniformemente, puede demostrarse mediante una deducción simplificada. Del enorme número de niveles de energía que representan los alrededores, considere solo dos niveles de energía. Ahora, como se muestra en la Figura 19.5, se construyen dos estados, **A** y **B**, que son los estados inicial (estado **A**) y final (estado **B**) más probables después de la adición de una cantidad infinitesimal de calor (q_{rev}).

La temperatura de **B** es algo mayor que la temperatura de **A**. La cantidad de calor utilizada (q) es precisamente la diferencia de energía ($\Delta\varepsilon$) entre los dos niveles y por tanto una partícula sencilla salta desde el nivel i al nivel j. El número de microestados de **A**, W_A, es casi exactamente el mismo que el número de microestados de **B**, W_B. El cambio de entropía para los alrededores es

$$\Delta S_{alr} = k \ln\left(\frac{W_B}{W_A}\right)$$

Sin embargo, la razón de probabilidades está relacionada con la población de cada estado, como se muestra en la siguiente relación

$$\frac{W_B}{W_A} = \frac{n_i}{n_j + 1} \approx \frac{n_i}{n_j}$$

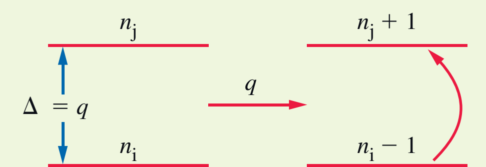
Boltzmann dedujo la ley de distribución siguiente

$$\frac{n_j}{n_i} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

que relaciona la población del nivel i con la del nivel j. Utilizamos esta relación para determinar el cambio de entropía en los alrededores con la sustitución de q_{rev} por $\Delta\varepsilon$.

$$\Delta S_{alr} = k \ln\left(\frac{W_B}{W_A}\right) = k \ln\left(e^{q_{rev}/kT}\right) = k\frac{q_{rev}}{kT} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Hemos demostrado que la relación de la entropía estadística (Ecuación 19.1) con la entropía termodinámica (Ecuación 19.2) es cierta para el cambio de entropía de los alrededores; sin embargo, puede demostrarse que esto es cierto también para el sistema.



▶ FIGURA 19.5
Los niveles de energía y las poblaciones representan el estado inicial de los alrededores (Estado **A**) y el estado de los alrededores (Estado **B**) después de añadir una cantidad de calor (q). El espaciado entre los niveles de energía es $\Delta\varepsilon$. Las poblaciones de los niveles de energía se indican por n_i y n_j.

EJEMPLO 19.2 Variación de entropía en un cambio de fase

¿Cuál es la entropía molar estándar de vaporización del agua a 373 K sabiendo que la entalpía molar estándar de vaporización es 40,7 kJ/mol?

Planteamiento

Este es un ejemplo de una transición de fase, lo que significa que puede utilizarse la relación

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta_{trs}H^\circ}{T_{trs}}$$

Resolución

Aunque no necesitamos específicamente una ecuación química, escribir la ecuación nos ayuda a identificar el proceso para el que buscamos el valor de $\Delta_{vap}S^\circ$,

$$H_2O(l, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta_{vap}H^\circ = 40{,}7\ kJ/mol\ H_2O$$
$$\Delta_{vap}S^\circ = ?$$

$$\Delta_{vap}S^\circ = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T_{bp}} = \frac{40{,}7\ kJ\ mol^{-1}}{373\ K} = 0{,}109\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$$
$$= 109\ J\ mol^{-1}\ K$$

Conclusión

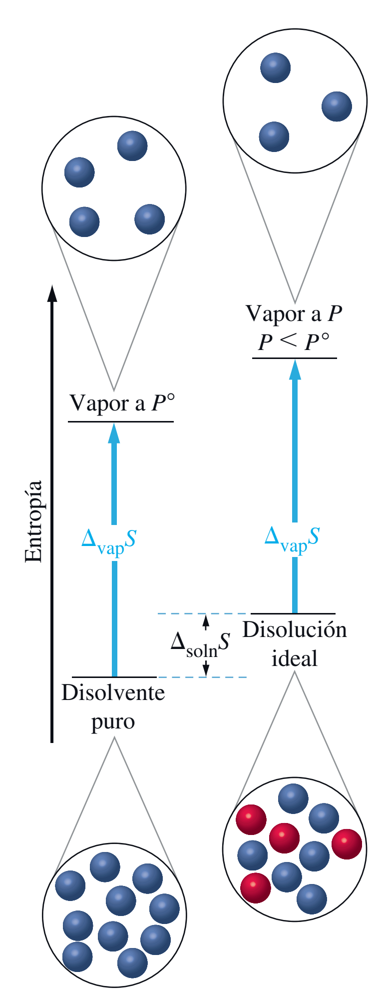
Cuando se resuelve este tipo de problema, debe comprobarse el signo de ΔS. Aquí, se espera un aumento de la entropía (ΔS es positivo) ya que, como se expuso en la Sección 19.2, la entropía de un gas es mucho mayor que la de un líquido.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la entropía molar estándar de vaporización. $\Delta_{vap}S^\circ$, para el CCl_2F_2, un compuesto clorofluorocarbonado que en el pasado fue muy utilizado en sistemas de refrigeración. Su punto de ebullición normal es –29,79 °C y $\Delta_{vap}H^\circ = 20{,}2\ kJ\ mol^{-1}$.

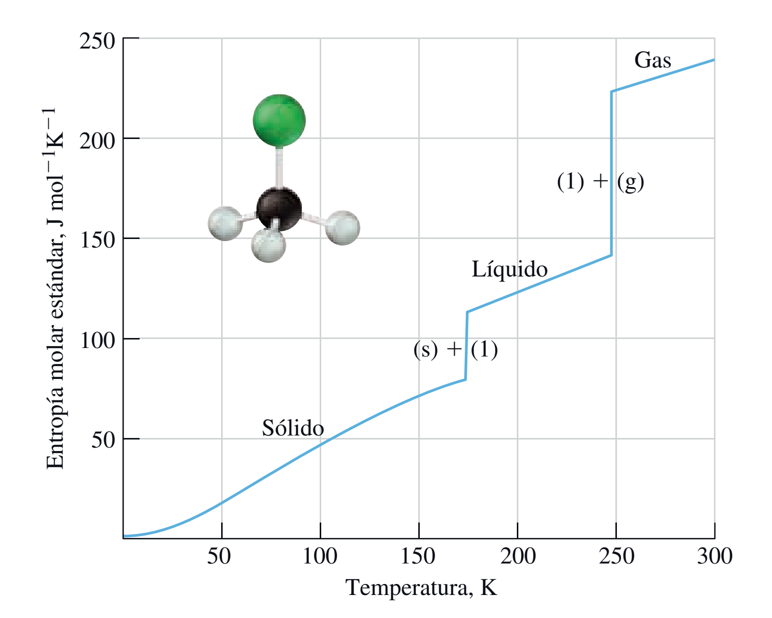
EJEMPLO PRÁCTICO B: La variación de entropía para la transición del azufre rómbico sólido a azufre monoclínico sólido a 95,5 °C es $\Delta_{trs}S^\circ = 1{,}09\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$. ¿Cuál es la variación de entalpía molar estándar, $\Delta_{trs}H^\circ$, para esta transición?

Los casos en los que falla la regla de Trouton son también comprensibles. En agua y etanol, por ejemplo, el enlace de hidrógeno entre las moléculas produce una entropía más baja de la que se podría esperar en el estado líquido. Como consecuencia, el aumento de entropía en el proceso de vaporización es mayor que el normal y $\Delta_{vap}S^\circ > 87\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$.

El concepto de entropía ayuda a explicar la ley de Raoult (*véase* la Sección 13.6). Recuerde que para una disolución ideal $\Delta_{sol}H^\circ = 0$ y las fuerzas intermoleculares de atracción son las mismas que en el disolvente líquido puro a la misma temperatura (*véase* la Sección 13.3). Por tanto, es de esperar que $\Delta_{vap}S$ sea el mismo debido a que $\Delta_{vap}S = \Delta_{vap}H/T$. Cuando un mol de disolvente se transfiere del líquido al vapor a la presión de vapor de equilibrio P°, la entropía aumenta en una cantidad $\Delta_{vap}S$. Como se muestra en la Figura 19.6, puesto que la entropía de la disolución ideal es mayor que la del disolvente puro, la entropía del vapor producido en la vaporización del disolvente a partir de la disolución ideal es también mayor que la entropía del vapor obtenido del disolvente puro. Para que el vapor que se encuentra sobre la disolución tenga una entropía mayor, sus moléculas deben tener un número mayor de niveles de energía microscópicos accesibles. A su vez, el vapor debe encontrarse en un volumen mayor y, por tanto, debe estar a una presión más baja que el vapor que procede del disolvente puro. Esta relación corresponde a la ley de Raoult: $P_A = x_A P_A^\circ$.



▲ FIGURA 19.6
Justificación de la ley de Raoult basada en la entropía
Como se ha descrito en el texto, si $\Delta_{vap}S$ tiene el mismo valor para la vaporización del disolvente puro y para la del disolvente en una disolución ideal, la presión de vapor de equilibrio sobre la disolución es menor: $P < P°$.



▲ FIGURA 19.7
Entropía molar en función de la temperatura
Se representa la entropía molar estándar del cloruro de metilo, $CHCl_3$ a varias temperaturas, de 0 a 300 K y se indican las fases. El trazo vertical entre las fases sólida y líquida corresponde a $\Delta_{fus}S$; el otro trazo vertical a $\Delta_{vap}S$. Según el tercer principio de la termodinámica, se espera una entropía *cero* a 0 K. Sin embargo, los métodos experimentales no pueden realizarse a esta temperatura, de manera que se requiere una extrapolación.

Entropías absolutas

Para establecer el valor *absoluto* de la entropía de una sustancia, se busca una situación en la que una sustancia está en su estado de energía más bajo posible, denominado *punto cero de energía*. Se toma este estado como entropía cero. Entonces evaluamos las variaciones de entropía como si la sustancia se llevara a otras condiciones de presión y temperatura. Sumando estas variaciones de entropía se obtiene un valor numérico para la entropía absoluta. El principio que permite este procedimiento es el **tercer principio de la termodinámica,** que puede enunciarse como sigue:

> La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero.

La Figura 19.7 ilustra el método señalado en el párrafo anterior para la determinación de la entropía absoluta en función de la temperatura. Cuando se produce un cambio de fase, se utiliza la Ecuación (19.3) para evaluar las correspondientes variaciones de entropía. En los intervalos de temperatura en los que no hay cambios de fase, los valores de $\Delta S°$ se obtienen a partir de medidas de calores específicos en función de la temperatura.

La entropía absoluta de un mol de una sustancia en su estado estándar, se denomina **entropía molar estándar**, $S°$. En el Apéndice D se tabulan las entropías molares estándar de una serie de sustancias a 25 °C. Al utilizar estos valores para calcular la variación de entropía de una reacción, utilizamos una ecuación con una forma conocida (recuerde la Ecuación 7.21).

$$\Delta S° = \left[\sum \nu_p S°(\text{productos}) - \sum \nu_r S°(\text{reactivos})\right] \qquad \textbf{(19.5)}$$

El símbolo $\sum$ significa «sumatorio de», y los términos que se suman son los productos de las entropías molares estándar y sus coeficientes estequiométricos, ν. El Ejemplo 19.3 muestra cómo se utiliza esta ecuación.

RECUERDE
que los coeficientes estequiométricos no tienen unidades.

EJEMPLO 19.3 Variaciones de entropía a partir de entropías molares estándar

Utilice datos del Apéndice D para calcular la variación de entropía molar estándar de la conversión de monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno (una etapa de la fabricación de ácido nítrico).

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta S^\circ_{298\,K} = ?$$

Planteamiento

En este ejemplo se aplica la Ecuación (19.5).

Resolución

La Ecuación (19.5) tiene la forma que se muestra a continuación

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{NO_2(g)} - 2S^\circ_{NO(g)} - S^\circ_{O_2(g)}$$
$$= (2 \times 240{,}1) - (2 \times 210{,}8) - 205{,}1 = -146{,}5\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

Conclusión

Como una buena comprobación de este cálculo, podemos aplicar un razonamiento *cualitativo*. Debido a que tres moles de reactivos gaseosos producen solo dos moles de productos gaseosos, es de esperar que la entropía *disminuya*; es decir, ΔS° debería ser *negativo*.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos del Apéndice D para calcular la variación de entropía molar estándar para la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos.

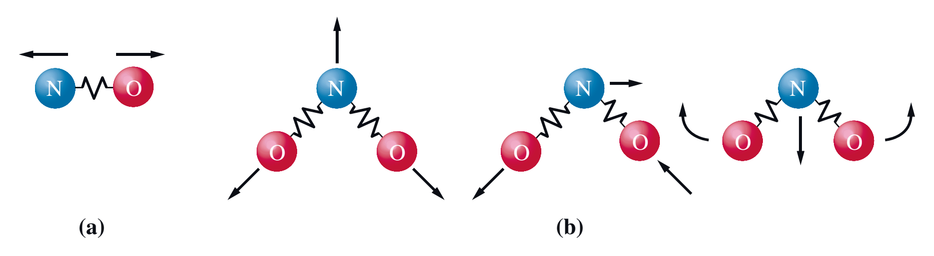
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta S^\circ_{298\,K} = ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: El óxido N_2O_3 es un compuesto inestable que se descompone fácilmente. La descomposición de 1,00 mol de N_2O_3 en monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno a 25 °C va acompañada por la variación de entropía $\Delta S^\circ = 138{,}5\ J\ K^{-1}$. ¿Cuál es la entropía molar estándar del $N_2O_3(g)$ a 25 °C?

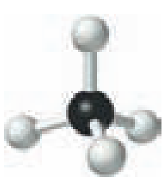
En el Ejemplo 19.3 utilizamos las entropías molares estándar del $NO_2(g)$ y NO(g). Podríamos preguntarnos por qué el valor del $NO_2(g)$, 240,0 J mol^{-1} K^{-1}, es mayor que el del NO(g), 210,8 J mol^{-1} K^{-1}. La entropía aumenta cuando una sustancia absorbe calor (recuerde que $\Delta S = q_{rev}/T$) Parte de este calor se utiliza simplemente en aumentar las energías cinéticas medias traslacionales de las moléculas. Pero hay otras maneras de utilizar la energía calorífica. Una posibilidad, representada en la Figura 19.8, es que pueden aumentar las energías vibracionales de las moléculas. En la molécula *diatómica* NO(g), hay un solo tipo de vibración posible; pero en la molécula *triatómica* $NO_2(g)$ hay *tres* tipos posibles. Como hay más formas posibles de distribuir la energía entre las moléculas de $NO_2(g)$ que entre las moléculas de NO(g), el $NO_2(g)$ tiene una entropía molar más alta que el NO(g) a la misma temperatura. Ahora deberíamos añadir lo siguiente a las generalizaciones sobre la entropía contenidas al final de la Sección 19.2.

En general, cuanto más complejas sean las moléculas, es decir cuanto mayor sea el número de átomos presentes, mayores serán las entropías molares de las sustancias.

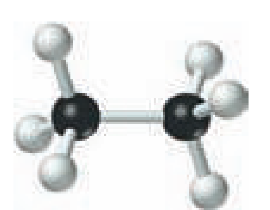
◀ En general, a bajas temperaturas, debido a que los cuantos de energía son muy pequeños, las energías traslacionales son las más importantes para establecer la entropía de las moléculas gaseosas. Al aumentar la temperatura los cuantos de energía se hacen mayores y, en primer lugar, son importantes las energías rotacionales, y finalmente, a temperaturas aún más altas, los modos vibracionales empiezan a contribuir a la entropía.



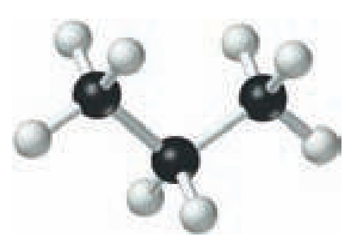
▲ FIGURA 19.8
Energía vibracional y entropía
El movimiento de los átomos se indica mediante las flechas. **(a)** La molécula de NO solo tiene un tipo de movimiento vibracional, mientras que en **(b)** la molécula de NO_2 tiene tres. Esta diferencia ayuda a justificar que la entropía molar del $NO_2(g)$ sea mayor que la del NO(g).



Metano, CH_4
$S° = 186,3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Etano, C_2H_6
$S° = 229,6\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Propano, C_3H_8
$S° = 270,3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

19.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Existe una correlación entre entropía y entalpía estándar?

La respuesta a esta pregunta es sí, al menos para sólidos calentados a 298,15 K a 1 bar. Para ver por qué esto es así comencemos con la variación de la entropía y la entalpía con la temperatura expresadas como

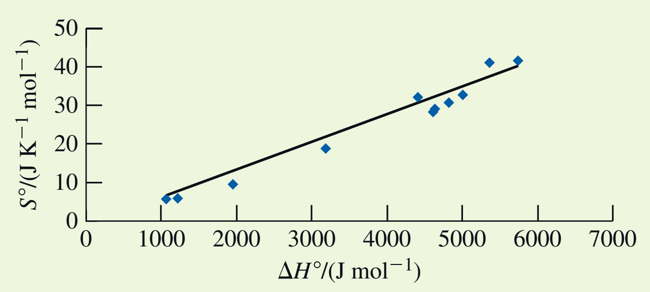
$$S° = \int_0^{298,15} \frac{C_p(T)}{T}\, dT$$

$$\Delta H° = \int_0^{298,15} C_p(T)\, dT$$

Si suponemos que la capacidad calorífica a presión constante, C_p, para un sólido es una función lineal de la temperatura, $C_p = AT$, la razón entre entropía y entalpía es

$$\frac{S°}{\Delta H°} = \frac{\displaystyle\int_{0\,K}^{298,15\,K} \frac{C_p(T)}{T}\, dT}{\displaystyle\int_{0\,K}^{298,15\,K} T\frac{C_p(T)}{T}\, dT} \approx \frac{\displaystyle\int_{0\,K}^{298,15\,K} A dT}{\displaystyle\int_{0\,K}^{298,15\,K} TA dT} = \frac{1}{149,075\ K} = 0,0067\ K^{-1}$$

Este resultado indica que existe una correlación sencilla (lineal) entre entropía y entalpía. ¿Los resultados experimentales apoyan esta conclusión? La figura siguiente es una representación de la entropía estándar frente a la variación de la entalpía estándar a 298,15 K y 1 bar para varios sólidos monoatómicos.



La pendiente de la línea es igual a la razón predicha ($0,0067\ K^{-1}$). Observe que los puntos se ajustan bien a esa línea. ¿Qué significa esto? A medida que calentamos el sólido desde prácticamente el cero absoluto a 298,15 K, el sólido gana energía, representada aquí como la variación de la entalpía estándar. Esta energía se dispersa a través de los diferentes niveles de energía del sólido. El valor de la entropía estándar del sólido a 298,15 K y 1 bar, $S°$, es proporcional a la cantidad de energía almacenada en el sólido a esa temperatura con una constante de proporcionalidad de $0,0067\ K^{-1}$.

19.4 Criterios de espontaneidad. El segundo principio de la termodinámica

En la Sección 19.2 llegamos a la conclusión que los procesos en los que aumenta la entropía de un sistema deberían ser espontáneos, y los procesos en los que la entropía disminuye deberían ser no espontáneos). Pero ahora debemos enfrentarnos a las dificultades que puede presentar esta conclusión. Por ejemplo, ¿cómo se puede explicar la congelación espontánea del agua a −10 °C? Puesto que el hielo cristalino tiene una entropía molar más baja que el agua líquida, la congelación del agua es un proceso en el que *disminuye* la entropía. La salida a este dilema es reconocer que debemos considerar siempre *dos*

cambios de entropía, el cambio de entropía del mismo sistema y el cambio de entropía de los alrededores. Nuestro criterio para el cambio espontáneo debe basarse en la suma de los dos, denominado el cambio entrópico del «universo»:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \qquad (19.6)$$

Aunque está más allá del objetivo de esta discusión el verificar la siguiente expresión, ésta proporciona el criterio básico para el cambio espontáneo. En un cambio espontáneo,

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0 \qquad (19.7)$$

La Ecuación (19.7) es una forma de establecer el **segundo principio de la termodinámica.** Otra forma de expresarlo es mediante la siguiente afirmación.

> Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo.

De acuerdo con la Expresión (19.7), si un proceso produce cambios positivos de entropía tanto en el sistema como en sus alrededores, el proceso es espontáneo con seguridad. Si ambos cambios de entropía son *negativos*, el proceso es con seguridad no espontáneo. Si uno de los cambios de entropía es positivo y el otro negativo, la suma de los dos es positiva o negativa dependiendo de las magnitudes relativas de los dos cambios. La congelación del agua produce un cambio de entropía negativo en el sistema, pero en los alrededores que absorben calor, el cambio de entropía es positivo. Cuando la temperatura está por debajo de 0 °C, la entropía de los alrededores aumenta más de lo que disminuye la entropía del sistema. Como el cambio de entropía *total* del sistema es positivo la congelación del agua es, por supuesto, espontánea.

Energía Gibbs y variación de energía Gibbs

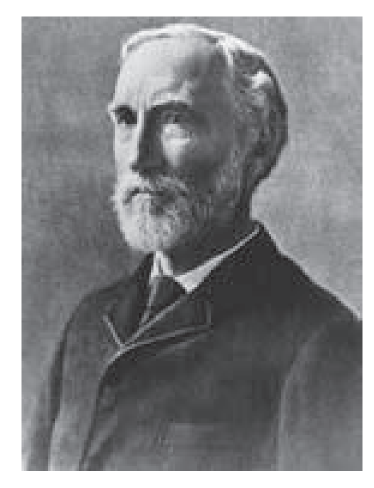
Podríamos utilizar la Expresión (19.7) como criterio básico de espontaneidad (cambio espontáneo), pero encontraríamos que es muy difícil de aplicar. Para evaluar una variación de entropía total ΔS_{univ}, siempre tenemos que evaluar ΔS para los alrededores. En el mejor de los casos este proceso es tedioso, y en muchos casos ni siquiera es posible porque no podemos describir todas las interacciones entre un sistema y sus alrededores. Seguramente sería preferible tener un criterio que se pudiera aplicar *al mismo sistema*, sin tener que preocuparse de los cambios que se producen en los alrededores.

Para desarrollar este nuevo criterio vamos a examinar un proceso hipotético que se produce a temperatura y presión constante y con el trabajo limitado a trabajo presión-volumen. Este proceso va acompañado de un efecto calorífico, q_{p}, que, como vimos en la Sección 7.6, es igual a ΔH para el sistema (ΔH_{sist}). El efecto calorífico experimentado por los alrededores es el *opuesto* al del sistema: $q_{\text{alr}} = -q_{\text{p}} = -\Delta H_{\text{sist}}$. Además, si los alrededores hipotéticos son suficientemente grandes, el proceso por el que el calor entra o sale de los alrededores puede hacerse *reversible*. Es decir, puede hacerse que la cantidad de calor produzca solo un cambio infinitesimal en la temperatura de los alrededores. En este caso, de acuerdo con la Ecuación (19.2), la variación de entropía en los alrededores es $\Delta S_{\text{alr}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$*. Ahora sustituimos este valor de ΔS_{alr} en la Ecuación (19.6). A continuación multiplicamos por T para obtener

$$T\,\Delta S_{\text{univ}} = T\,\Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}} = -(\Delta H_{\text{sist}} - T\,\Delta S_{\text{sist}})$$

---

* No podemos sustituir de forma similar $\Delta H_{\text{sist}}/T$ por ΔS_{sist}. Un proceso que tiene lugar de forma espontánea generalmente está muy lejos de una situación de equilibrio y por tanto es *irreversible*. En la Ecuación (19.2) no podemos sustituir q para un proceso irreversible.



▲ **J. Willard Gibbs (1839-1903), un gran científico «desconocido» de Estados Unidos**
Gibbs fue profesor de física matemática de la Universidad de Yale que no obtuvo reconocimiento durante la mayor parte de su carrera, en parte debido a la abstracción de su trabajo y en parte porque sus publicaciones importantes se hicieron en revistas de poca difusión. Todavía hoy, las ideas de Gibbs, sirven como base de la mayor parte de la termodinámica química.

y después multiplicar por −1 (cambio de signo).

$$-T\,\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\,\Delta S_{\text{sist}} \qquad \textbf{(19.8)}$$

El significado de la Ecuación (19.8) es el siguiente: los términos del lado derecho de la ecuación implican *únicamente al sistema*. En el lado izquierdo aparece el término ΔS_{univ}, que engloba el criterio de cambio espontáneo: para que un proceso sea espontáneo, $\Delta S_{\text{univ}} > 0$.

La Ecuación (19.8) generalmente se expresa en una forma algo diferente, que requiere introducir una nueva función termodinámica denominada **energía Gibbs,** G (también denominada energía libre). La energía Gibbs para un sistema se define mediante la ecuación

$$G = H - TS$$

La **variación de energía Gibbs,** ΔG, para un proceso a T constante, es

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \textbf{(19.9)}$$

En la Ecuación (19.9) todos los términos se aplican a medidas realizadas *sobre el sistema*. Todas la referencias a los alrededores se han eliminado. Además, cuando comparamos las Ecuaciones (19.8) y (19.9), obtenemos

$$\Delta G = -T\,\Delta S_{\text{univ}}$$

Ahora, teniendo en cuenta que ΔG es *negativo* cuando ΔS_{univ} es *positivo*, tenemos el criterio final para el cambio espontáneo, basado únicamente en propiedades del mismo sistema.

Para un proceso que tiene lugar a T y P constante, se puede afirmar que

- Si $\Delta G < 0$ (*negativo*), el proceso es *espontáneo*.
- Si $\Delta G > 0$ (*positivo*), el proceso es *no espontáneo.*
- Si $\Delta G = 0$ (*cero*), el proceso está *en equilibrio*.

Evaluando las unidades de la Ecuación (19.9), podemos ver que la energía Gibbs es realmente un término de energía. ΔH tiene unidades de julios por mol (J mol^{-1}), y el producto $T\,\Delta S$ tiene las unidades $\text{K} \times \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = \text{J mol}^{-1}$. ΔG es la diferencia entre dos magnitudes con unidades de energía.

Aplicación del criterio de energía Gibbs para el cambio espontáneo

► A veces el término «$T\,\Delta S$» se considera como una «energía de organización» porque ΔS está relacionada con la forma con que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles de energía disponibles.

Más tarde, veremos las aplicaciones cuantitativas de la Ecuación (19.9), pero por ahora vamos a utilizar la ecuación para hacer algunas predicciones cualitativas. En total hay cuatro posibilidades para ΔG basadas en los signos de ΔH y ΔS. Estas posibilidades se indican en la Tabla 19.1 y se demuestran en el Ejemplo 19.4.

Si ΔH es *negativo* y ΔS es *positivo*, la Expresión $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ es negativa para cualquier temperatura. El proceso es espontáneo a cualquier temperatura. Esto corresponde a la situación que observamos anteriormente en la que ΔS_{sist} y ΔS_{alr} son ambas positivas y ΔS_{univ} es también positivo.

No hay duda de que si un proceso va acompañado por un *aumento* de entalpía (se absorbe calor) y una *disminución* de entropía, ΔG es positivo a cualquier temperatura y el

TABLA 19.1 Criterio de espontaneidad: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Caso	ΔH	ΔS	ΔG	Resultado	Ejemplo
1.	−	+	−	espontáneo a cualquier temperatura	$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$
2.	−	−	−	espontáneo a temperaturas bajas	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
			+	no espontáneo a temperaturas altas	
3.	+	+	+	no espontáneo a temperaturas bajas	$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$
			−	espontáneo a temperaturas altas	
4.	+	−	+	no espontáneo a cualquier temperatura	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$

proceso es no espontáneo. Esto corresponde a una situación en la que tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alr} son negativos y ΔS_{univ} es también negativo.

Los casos discutibles son aquellos en los que los factores entropía y la entalpía actúan de forma opuesta, es decir, con ΔH y ΔS, *ambos* negativos o *ambos* positivos. En estos casos, si una reacción es espontánea o no, es decir, el valor positivo o negativo de ΔG, depende de la temperatura. En general, si una reacción tiene valores negativos tanto para ΔH como para ΔS, es espontánea a temperaturas *más bajas*; mientras que si ΔH y ΔS son ambos positivos, la reacción es espontánea a temperaturas *más altas*.

◀ Para los casos 2 y 3, hay una determinada temperatura a la que el proceso pasa de ser espontáneo a ser no espontáneo. En la Sección 19.6 se indicará cómo se determina esta temperatura.

EJEMPLO 19.4 Predicción del sentido de espontaneidad a partir de las variaciones de entalpía y entropía

¿En qué condiciones de temperatura espera que se produzca espontáneamente la siguiente reacción?

(a) $2\,NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -236{,}0\ kJ\ mol^{-1}$

(b) $I_2(g) \longrightarrow 2\,I(g)$

Planteamiento

(a) La reacción es exotérmica, y en el Ejemplo 19.1(a) se dedujo que $\Delta S > 0$, debido a la gran cantidad de gases que se producen.

(b) Como un mol de gas de reactivo produce dos moles de gas de producto, es de esperar que la entropía aumente. Pero, ¿cuál es el signo de ΔH? Podríamos calcular ΔH a partir de los datos de entalpía de formación pero no hay necesidad de hacerlo. En la reacción, se rompen los enlaces covalentes del $I_2(g)$ y no se forman nuevos enlaces. Como se absorbe energía para romper los enlaces, ΔH debe ser positivo. Con $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, se aplica el caso 3 de la Tabla 19.1.

Resolución

(a) Con $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, esta reacción será espontánea a cualquier temperatura (caso 1 de la Tabla 19.1). El $NH_4NO_3(s)$ existe solo debido a que su reacción de descomposición tiene la energía de activación muy alta.

(b) ΔH es mayor que $T\,\Delta S$ a temperaturas bajas, y la reacción es no espontánea. A temperaturas altas el término $T\,\Delta S$ se hace mayor que ΔH, ΔG se hace negativo, y la reacción es espontánea.

Conclusión

Observamos que la espontaneidad de la reacción depende de un balance de entalpía, entropía y temperatura. La Tabla 19.1 es un buen resumen de las situaciones en las que las reacciones serán espontáneas o no espontáneas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los cuatro casos de la Tabla 19.1 aplicaría a las siguientes reacciones?

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g), \qquad \Delta H° = -92{,}22\ kJ\ mol^{-1}$;

(b) $2\,C(grafito) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g), \qquad \Delta H° = 52{,}26\ kJ\ mol^{-1}$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿En qué condiciones de temperatura espera que se produzcan espontáneamente las siguientes reacciones? **(a)** La descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. **(b)** La «tostación» de sulfuro de cinc con oxígeno para formar óxido de cinc y dióxido de azufre. Esta reacción exotérmica desprende 439,1 kJ por mol de sulfuro de cinc que reacciona.

▲ El $NH_4NO_3(s)$ existe a pesar de todo, hecho que se justifica por la alta energía de activación de su reacción de descomposición.

El Ejemplo 19.4(b) nos ayuda a comprender por qué hay un límite superior de temperatura para la estabilidad de los compuestos químicos. Sea cual sea el valor positivo de ΔH para la disociación de una molécula en sus átomos, el término $T\,\Delta S$ llegará a superar en magnitud a ΔH al aumentar la temperatura. El intervalo de temperaturas conocidas es desde cerca del cero absoluto hasta las temperaturas del interior de las estrellas (alrededor de 3×10^7 K). Las moléculas existen solo a unas temperaturas limitadas (hasta alrededor de 1×10^4 K o aproximadamente el 0,03 por ciento de este intervalo total de temperatura).

◀ Se puede deducir que solo una pequeña fracción de la masa del universo se encuentra en forma molecular.

El método del Ejemplo19.4 es adecuado para hacer predicciones sobre el signo de ΔG, pero también queremos utilizar la Ecuación (19.9) para calcular valores numéricos. Lo haremos en la Sección 19.5.

Variación de energía Gibbs y trabajo

Podríamos pensar que la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo en los alrededores como resultado de un proceso químico es $-\Delta H$. Esta sería la misma cantidad de calor que una reacción exotérmica cede a los alrededores. Pensando en esto, podríamos decir que una reacción endotérmica es incapaz de realizar un trabajo. Sin embargo, esa cantidad de calor debe ajustarse a la cantidad necesaria para producir el cambio entrópico en el sistema ($q_{rev} = T\,\Delta S$). Si una reacción exotérmica, va acompañada por un *aumento* de entropía, la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo en los alrededores es *mayor* que $-\Delta H$. Si la entropía *disminuye* en la reacción exotérmica la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo es *menor* que $-\Delta H$. Pero observe que en cualquier caso, esta cantidad de energía es igual a $-\Delta G$. Por tanto, la cantidad de trabajo que somos capaces de extraer de un proceso químico es $-\Delta G$. Puesto que $-\Delta G$ representa la energía disponible para realizar trabajo, G también era conocida para muchos químicos como *energía libre Gibbs*, o simplemente *energía libre*. Observe también que esta interpretación de la energía Gibbs permite la posibilidad del trabajo realizado en un proceso endotérmico si $T\,\Delta S$ supera a ΔH. En el Capítulo 20, veremos que la variación de energía Gibbs de una reacción puede convertirse en trabajo eléctrico. En cualquier caso, no piense en la energía Gibbs como una energía «gratis». Siempre hay costes implicados en la utilización de una fuente de energía.

19.5 Variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$

Como la energía Gibbs está relacionada con la entalpía, ($G = H - TS$), no podemos establecer valores absolutos de G, como tampoco para H. Debemos trabajar con *variaciones* de energía Gibbs, ΔG. En la próxima sección encontraremos una aplicación especial de la **variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$**, correspondiente a los reactivos y productos en sus estados estándar. Los convenios para el estado estándar se introdujeron y aplicaron a la variación de entalpía en el Capítulo 7.

RECUERDE

que la presión de 1 bar es casi igual a 1 atm. La diferencia de estas dos presiones en los valores de las propiedades, generalmente es tan pequeña, que podemos utilizar las dos unidades de presión casi indistintamente.

La **energía Gibbs estándar de formación, $\Delta_f G°$**, es la variación de energía Gibbs para una reacción en la que se forma una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma física de referencia y en el estado estándar. De la misma forma que se hizo para establecer las entalpías de formación en la Sección 7.8, esta definición conduce al valor *cero* para las energías Gibbs de formación de los elementos en sus formas de referencia a una presión de 1 bar. El resto de las energías Gibbs de formación están relacionadas con esta condición de cero y generalmente se tabulan por mol de sustancia (*véase* el Apéndice D).

Algunas relaciones adicionales que implican variaciones de energía Gibbs son semejantes a las que se presentaron para la entalpía en la Sección 7.7: (1) ΔG cambia de signo cuando se invierte el proceso; y (2) ΔG para un proceso global o neto puede obtenerse sumando los valores de ΔG de las etapas individuales. Las dos expresiones siguientes son útiles para calcular el valor de $\Delta G°$, dependiendo de los datos disponibles. La primera expresión puede utilizarse a cualquier temperatura para la que se conozcan los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$. La segunda expresión puede utilizarse únicamente a temperaturas a las que se conozcan los valores de $\Delta_f G°$. La única temperatura a la que se tabulan normalmente los datos es 298,15 K. La primera expresión se aplica en el Ejemplo 19.5 y en el Ejemplo práctico 19.5A, y la segunda expresión en el Ejemplo práctico 19.5B.

► Muchas sustancias no existen en las condiciones estándar que definen su energía Gibbs. Esto no importa, ya que podemos calcular la energía Gibbs estándar en condiciones no estándar. El tratamiento en condiciones no estándar se trata en la página 839. Las energías Gibbs se incluyen en condiciones estándar por facilidad y concisión.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\Delta G° = \left[\sum \nu_p\, \Delta_f G°(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta_f G°(\text{reactivos})\right]$$

EJEMPLO 19.5 Cálculo de $\Delta G°$ para una reacción

Determine $\Delta G°$ a 298,15 K para la reacción

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad (a\ 298{,}15\ K) \qquad \Delta H° = -114{,}1\ kJ\ mol^{-1}$$
$$\Delta S° = -146{,}5\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

Planteamiento

Como tenemos valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$, el método más directo para calcular $\Delta G°$ es utilizar la expresión $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$.

Resolución

Primero debemos convertir todos los datos a una unidad de energía común, por ejemplo, kJ.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -114{,}1\ kJ\ mol^{-1} - (298{,}15\ K \times -0{,}1465\ kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}) \\ &= -114{,}1\ kJ\ mol^{-1} + 43{,}68\ kJ\ mol^{-1} \\ &= -70{,}4\ kJ\ mol^{-1}\end{aligned}$$

Conclusión

En este tipo de problema, uno de los errores más corrientes es no mantener las unidades directas. Observe que la unidad para la entalpía molar estándar es $kJ\ mol^{-1}$, y para la entropía molar estándar es $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$. En este ejemplo se indica que reactivos y productos se mantienen a 25 °C y 1 bar de presión. En estas condiciones, la variación de la energía Gibbs es de $-70{,}4\ kJ\ mol^{-1}$ para la oxidación de dos moles de NO a dos moles de NO_2. Para hacer esto, es necesario reponer el NO para mantener las condiciones estándar.

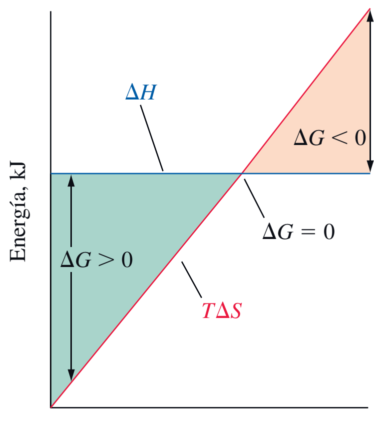
EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine $\Delta G°$ a 298,15 K para la reacción $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$. $\Delta H° = -1648\ kJ\ mol^{-1}$ y $\Delta S° = -549{,}3\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Determine $\Delta G°$ para la reacción del Ejemplo 19.5 utilizando los datos del Apéndice D. Compare los dos resultados.

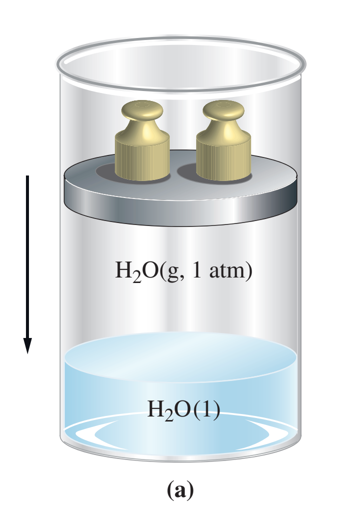
19.6 Variación de energía Gibbs y equilibrio

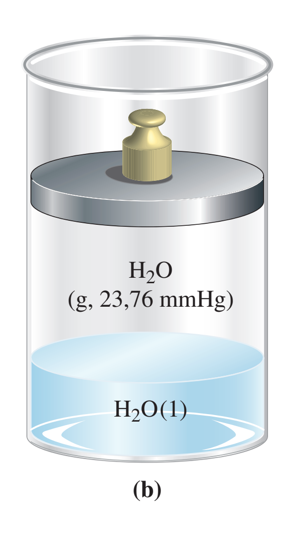
Hemos visto que $\Delta G < 0$ para un proceso espontáneo y que $\Delta G > 0$ para un proceso no espontáneo. Si $\Delta G = 0$, los procesos directo e inverso muestran la misma tendencia a producirse, y el sistema se encuentra en *equilibrio*. En este punto, incluso un cambio infinitesimal de alguna de las variables del sistema (como la temperatura y la presión) hará que se produzca un cambio neto. Pero si se deja un sistema en equilibrio sin ser alterado, no se produce ningún cambio neto con el tiempo.

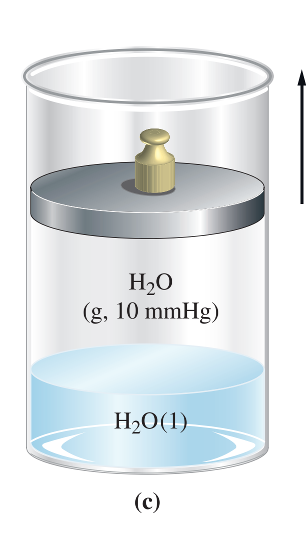
Vamos a considerar el proceso hipotético indicado en la Figura 19.9 en el que ambas son independientes de la temperatura y positivas. Esto corresponde al caso 3 en la



◀ FIGURA 19.9
Variación de energía Gibbs en función de la temperatura
La región sombreada de color verde corresponde a valores de ΔG a temperaturas en las que el proceso es *no espontáneo*. La región sombreada de color naranja corresponde a valores de ΔG a temperaturas en las que el proceso es *espontáneo*.







▲ FIGURA 19.10
Equilibrio líquido-vapor y la dirección de espontaneidad
(a) Para la vaporización del agua a 298,15 K y 1 atm, $H_2O(l, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 1\ atm)$, $\Delta G° = 8{,}590$ kJ. La dirección espontánea es la *condensación* del $H_2O(g)$. **(b)** A 298,15 K y 23,76 mmHg, el líquido y vapor se encuentran en equilibrio y $\Delta G° = 0$. **(c)** A 298,15 K y 10 mmHg, la vaporización del $H_2O(l)$ ocurre espontáneamente: $H_2O(l, 10\ mmHg) \longrightarrow H_2O(g, 1\ mmHg)$ y $\Delta G < 0$.

► Aquí hemos utilizado 1 atm para la presión del estado estándar. En el Problema de seminario 93 se evalúa este tema utilizando 1 bar como presión estándar.

► El equilibrio líquido-vapor representado aquí está fuera del contacto de la atmósfera. En contacto con la atmósfera, la presión sobre el líquido sería la presión barométrica, mientras que la del vapor permanecería prácticamente sin cambiar a 0,03126 atm.

Tabla 19.1. Si empezamos por el lado izquierdo de la figura, es decir a una temperatura relativamente baja, vemos que la magnitud ΔH es superior que la magnitud $T\,\Delta S$, y que $\Delta H - T\,\Delta S$, que fue definida como ΔG, es positivo; el proceso es *no espontáneo*. La magnitud de ΔG disminuye al aumentar la temperatura. En el lado derecho de la Figura, es decir a una temperatura relativamente alta, la magnitud de $T\Delta S$ es mayor que ΔH; por tanto, ΔG es negativo y el proceso es *espontáneo*. A la temperatura a la que se cortan las dos líneas, ΔH y $T\,\Delta S$, $\Delta G = 0$, y el sistema se encuentra en equilibrio.

En la vaporización del agua, *con el líquido y vapor en sus estados estándar* (lo que significa que $\Delta G = \Delta G°$), la intersección de las dos líneas en la Figura 19.9 ocurre a $T = 373{,}15$ K (100,00 °C). Es decir, para la vaporización del agua a 1 atm,

$$H_2O(l, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta G° = 0 \text{ a } 373{,}15\ K$$

A 25 °C, la línea de $\Delta H°$ se encuentra por encima de la línea $T\,\Delta S°$, en la Figura 19.9. Esto significa que $\Delta G° > 0$.

$$H_2O(l, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta G° = +8{,}590\ kJ\ mol^{-1} \text{ a } 298{,}15\ K$$

El valor positivo de $\Delta G°$ no significa que no se produzca la evaporación del agua. Sabemos por la experiencia común que el agua se evapora espontáneamente a temperatura ambiente. Lo que significa el valor positivo es que el agua líquida no producirá espontáneamente $H_2O(g)$ a 1 atm de presión a 25 °C. En su lugar, encontramos que se produce $H_2O(g)$ con una presión de vapor menor de 1 atm. La presión del vapor de equilibrio del agua a 25 °C es 23,76 mmHg = 0,03126 atm, es decir,

$$H_2O(l, 0{,}03126\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 0{,}03126\ atm) \qquad \Delta G = 0$$

La Figura 19.10 ofrece un resumen esquemático de estas ideas en relación a la transición entre el agua líquida y gaseosa a 25 °C.

19.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Vuelva a dibujar la Figura 19.9 para el caso 2 de la Tabla 19.1. ¿Qué comparación puede establecerse entre su dibujo y el de la Figura 19.9? Establezca las semejanzas y las diferencias.

Relación entre $\Delta G°$ y ΔG en condiciones no estándar

Pensando en la situación que se acaba de describir para la evaporación del agua, no tiene utilidad describir el equilibrio en un proceso mediante el valor de su $\Delta G°$. Solo hay una temperatura a la que se encuentran en equilibrio los reactivos en sus estados estándar con los productos en sus estados estándar; es decir, solo a una temperatura $\Delta G° = 0$. Lo que queremos conseguir es describir el equilibrio en distintas condiciones, y para condiciones *no estándar*. Muchas reacciones, como los procesos que ocurren en condiciones fisiológicas, tienen lugar en condiciones no estándar. ¿Cómo puede decidir un bioquímico en tales circunstancias, qué procesos son espontáneos? Para esto, necesitamos trabajar con ΔG y no con $\Delta G°$.

Para obtener una relación entre ΔG y $\Delta G°$, consideraremos una reacción entre moléculas de gas ideal. Se supone que este es el caso de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno para obtener amoníaco.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Las expresiones para ΔG y $\Delta G°$ son $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ y $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$, respectivamente. Primero considere la relación entre los términos de entalpía ΔH y $\Delta H°$ para un gas ideal. La entalpía de un gas ideal, como hemos visto, es únicamente función de la temperatura; es independiente de la presión. Por tanto, para cualquier proceso de mezcla de gases ideales, tenemos $\Delta H = \Delta H°$. Podemos escribir

$$\Delta G = \Delta H° - T\,\Delta S \qquad \text{(gas ideal)}$$

Ahora necesitamos obtener una relación entre ΔS y $\Delta S°$. Para hacer esto, vamos a considerar la expansión isotérmica de un gas ideal para el que $q = -w$ y $\Delta U = 0$. Si la expansión se produce de forma reversible (*véase* la Figura 7.12), el trabajo de expansión de un mol de gas ideal se expresa mediante una ecuación que se obtiene en el Problema de seminario 125 del Capítulo 7.

$$w = -RT\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad \text{(reversible, isotérmica)}$$

El calor de expansión reversible e isotérmico es

$$q_{rev} = -w = RT\ln\frac{V_f}{V_i}$$

A partir de la Ecuación (19.2), obtenemos la variación de entropía para la expansión isotérmica de un mol de gas ideal.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = R\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad \textbf{(19.10)}$$

Se puede evaluar la entropía de un gas ideal para cualquier valor de la presión, utilizando la Ecuación (19.10). A partir de la ecuación de los gases ideales, sabemos que el volumen de un gas ideal es inversamente proporcional a la presión, de forma que podemos reordenar la Ecuación (19.10) como

$$\Delta S = S_f - S_i = R\ln\frac{V_f}{V_i} = R\ln\frac{P_i}{P_f} = -R\ln\frac{P_f}{P_i}$$

donde P_i y P_f son las presiones inicial y final, respectivamente. Si hacemos $P_i = 1$ bar y tomamos $P°$ como P_i y $S°$ como S_i, obtenemos la siguiente expresión para la entropía a cualquier presión P

$$S = S° - R\ln\frac{P}{P°} = S° - R\ln\frac{P}{1} = S° - R\ln P \qquad \textbf{(19.11)}$$

Ahora, vamos a volver a la reacción de la síntesis del amoníaco y calcular la variación de entropía de la reacción. Empezamos aplicando la Ecuación (19.11) a cada uno de los tres gases.

$$S_{NH_3} = S°_{NH_3} - R\ln P_{NH_3} \qquad S_{N_2} = S°_{N_2} - R\ln P_{N_2} \qquad S_{H_2} = S°_{H_2} - R\ln P_{H_2}$$

Después, sustituimos los valores anteriores en la ecuación $\Delta S = 2S_{NH_3} - S_{N_2} - 3S_{H_2}$ para obtener

$$\Delta S = 2S^\circ_{NH_3} - 2R \ln P_{NH_3} - S^\circ_{N_2} + R \ln P_{N_2} - 3S^\circ_{H_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

Reordenamos los términos para obtener

$$\Delta S = 2S^\circ_{NH_3} - S^\circ_{N_2} - 3S^\circ_{H_2} - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

y, como el primero de los tres términos del lado derecho de la ecuación anterior representa ΔS°, tenemos

$$\Delta S = \Delta S^\circ - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$
$$\Delta S = \Delta S^\circ - R \ln P^2_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + R \ln P^3_{H_2}$$
$$\Delta S = \Delta S^\circ + R \ln \frac{P_{N_2} P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}}$$

Finalmente, podemos escribir la ecuación para ΔG sutituyendo la expresión de ΔS en la ecuación

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\,\Delta S \qquad (gas\ ideal)$$

► Corrientemente se afirma que nos dirigimos hacia un estado de entropía máxima. Si bien esto es verdad, puede inducir a pensar que la entropía como ha sido definida aquí, y el tiempo están relacionados. No hay tal relación. La entropía es una propiedad de un estado de equilibrio. Aquí calculamos la diferencia entre las entropías de dos estados de equilibrio diferentes.

19.4 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Hay algún método microscópico para obtener la Ecuación (19.10)?

Para hacer esto hay que aplicar las ideas de Ludwig Boltzmann. Considere un gas ideal con un volumen inicial V_i y haga que el gas se expanda isotérmicamente hasta un volumen final V_f. Aplicando la ecuación de Boltzmann, encontramos que la variación de entropía es

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln W_f - k \ln W_i$$
$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

donde k es la constante de Boltzmann, S_i y S_f son las entropías inicial y final, respectivamente, y W_i y W_f son el número de microestados para los estados macroscópicos inicial y final del gas, respectivamente. Ahora hay que obtener un valor para la razón W_f/W_i. Para hacer esto, suponga que hay solo una molécula de gas en un recipiente. El número de microestados disponibles para esta única molécula será proporcional al número de posiciones donde la molécula puede estar y por tanto, al volumen del recipiente. Esto también es cierto para cada una de las moléculas de un sistema de N_A partículas, un número de Avogadro de partículas. El número de microestados disponibles en el sistema completo es

$$W_{total} = W_{partícula\ 1} \times W_{partícula\ 2} \times W_{partícula\ 3} \times \cdots$$

Como el número de microestados para cada partícula es proporcional al volumen V del recipiente, el número de microestados para N_A (el número de Avogadro), moléculas de gas ideal es

$$W \propto V^{N_A}$$

Por tanto, la razón de microestados para la expansión isotérmica es

$$\frac{W_f}{W_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A}$$

Ahora podemos calcular ΔS de la siguiente forma

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i} = k \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A} = N_A k \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

donde R es la constante de los gases ideales. Esta ecuación que proporciona la variación de entropía para la expansión de un mol de gas, es simplemente la Ecuación (19.10).

Esto conduce a

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ - RT \ln \frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ} + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

Para simplificar, llamamos *cociente de reacción Q* (recuerde la página 670) al cociente del término logarítmico.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad \textbf{(19.12)}$$

◀ La Ecuación (19.12) demuestra que el valor del cociente de reacción influye que la reacción directa o la inversa estén favorecidas bajo un conjunto de condiciones determinadas. Recuerde que todas las reacciones evolucionan hacia el equilibrio cuando la variación de la energía Gibbs es igual a cero.

La Ecuación (19.12) es la relación entre ΔG y ΔG° que hemos estado buscando en esta sección y vemos que el término clave en esta ecuación es el cociente de reacción formulado para las condiciones reales, no estándar. Podemos utilizar la Ecuación (19.12) para decidir la espontaneidad de una reacción bajo diferentes condiciones de composición, considerando que la temperatura y presión a las que observamos la reacción son constantes. Volvemos ahora a describir cómo la variación de energía Gibbs estándar está relacionada con la constante de equilibrio.

Relación entre ΔG° y la constante de equilibrio K

Al aplicar la Ecuación (19.12) nos encontramos una situación interesante para una reacción en equilibrio. Hemos visto que en el equilibrio $\Delta G = 0$, y en el Capítulo 15 vimos que si un sistema se encuentra en equilibrio, $Q = K$. De forma que podemos escribir que, *en el equilibrio*,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

lo que significa que:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad \textbf{(19.13)}$$

Si se conoce ΔG° a una temperatura dada, podemos calcular la constante de equilibrio K con la Ecuación (19.13). Esto significa que los datos termodinámicos tabulados en el Apéndice D pueden servir como fuente directa de innumerables valores de constantes de equilibrio a 298,15 K.

Es necesario decir algo sobre las unidades que deben utilizarse en la Ecuación (19.13). Como solo pueden tomarse logaritmos de números adimensionales, K no tiene unidades, ni tampoco ln K. El lado derecho de la Ecuación (19.13) tiene las unidades de «RT»: $\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \times \text{K} = \text{J mol}^{-1}$. En el lado izquierdo de la ecuación, ΔG° debe tener las mismas unidades: J mol^{-1}. La parte de las unidades «mol^{-1}» significa «por mol de reacción». Un mol de reacción es simplemente la reacción basada en los coeficientes estequiométricos elegidos para la ecuación ajustada. Estrictamente hablando el «mol^{-1}» debe incluirse. Recuerde que el «mol^{-1}» es de reacción, no por mol de sustancia.

19.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Para la reacción de debajo, $\Delta G^\circ = 326{,}4\ \text{kJ mol}^{-1}$:

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$$

¿Cuál es la variación de la energía Gibbs para el sistema cuando 1,75 mol de O_2(g) a 1 bar reacciona totalmente para dar O_3(g) a 1 bar?

19.5 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Hay una relación entre termodinámica y las velocidades de reacción?

Recuerde que cuando una reacción alcanza el equilibrio, las velocidades directa e inversa son iguales. Cuando la reacción elemental $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ alcanza el equilibrio puede escribirse $k_1[A] = k_{-1}[B]$. Vamos a reordenar esta ecuación de manera que las constantes de velocidad estén en un lado y las concentraciones en el otro.

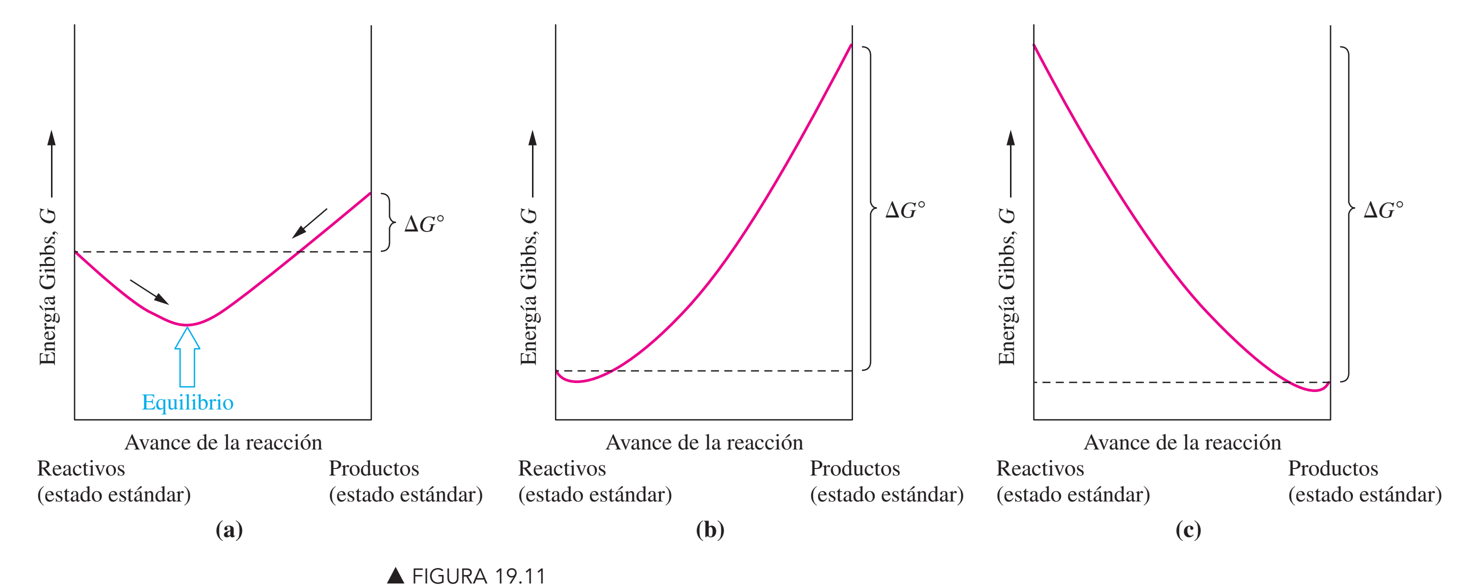
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]}$$

El lado derecho de la ecuación anterior es lo que hemos definido como expresión de la constante de equilibrio, $K = [B]/[A]$. La constante de equilibrio está relacionada con la energía Gibbs por la expresión $K = e^{-\Delta G°/RT}$, lo que demuestra que $\frac{k_1}{k_{-1}} = e^{-\Delta G°/RT}$. Esta expresión es válida únicamente cuando el mecanismo total de la reacción es de una etapa.

▶ Desde un punto de vista teórico, como puede verse en la Figura 19.11, todas las reacciones químicas alcanzan el equilibrio y ninguna reacción concluye totalmente.

Criterio de espontaneidad: conclusión

Los gráficos de la Figura19.11 representan el final de nuestra búsqueda del criterio de espontaneidad. Desafortunadamente, la construcción detallada de estos gráficos sobrepasa el alcance del texto. Sin embargo, podemos racionalizar su forma general basán-



▶ Aquí el sistema parte de condiciones estándar y se detiene en el equilibrio ya que los reactivos no se reponen. En el equilibrio no hay fuerza impulsora para la reacción y la energía Gibbs puede tener un mínimo.

▲ FIGURA 19.11
Variación de energía Gibbs, equilibrio y el sentido del cambio espontáneo
Se representa la energía Gibbs frente al avance de la reacción para una reacción hipotética. $\Delta G°$ es la diferencia entre las energías Gibbs molares estándar de formación de productos y reactivos. El punto de equilibrio se encuentra en algún lugar entre los reactivos puros y los productos puros. **(a)** $\Delta G°$ es pequeño, de manera que la mezcla en equilibrio se encuentra aproximadamente en el centro entre los dos extremos correspondientes a productos puros y reactivos puros en sus estados estándar. El efecto de las condiciones no estándar puede deducirse a partir de la pendiente de la curva. Las mezclas con $Q > K$ están a la derecha del punto de equilibrio y experimentan el cambio espontáneo en la dirección de energía Gibbs más baja, pudiendo llegar al equilibrio. De forma similar, las mezclas con $Q < K$ se encuentran a la izquierda del punto de equilibrio y espontáneamente dan más productos antes de alcanzar el equilibrio. **(b)** $\Delta G°$ es grande y positivo, de forma que el punto de equilibrio se encuentra próximo al extremo de los reactivos puros en sus estados estándar. En consecuencia, hay poca reacción antes de alcanzarse el equilibrio. **(c)** $\Delta G°$ es grande y negativo, de forma que el punto de equilibrio se encuentra próximo al extremo de los productos puros en sus estados estándar; la reacción se produce prácticamente por completo.

TABLA 19.2 Significado de la magnitud $\Delta G°$ (a 298 K)

$\Delta G°$	K	Significado
+200 kJ/mol	$9{,}1 \times 10^{-36}$	No hay reacción
+100	$3{,}0 \times 10^{-18}$	
+50	$1{,}7 \times 10^{-9}$	
+10	$1{,}8 \times 10^{-2}$	
+1,0	$6{,}7 \times 10^{-1}$	Es necesario el cálculo del equilibrio
0	1,0	
−1,0	1,5	
−10	$5{,}6 \times 10^{1}$	
−50	$5{,}8 \times 10^{8}$	La reacción se produce por completo
−100	$3{,}3 \times 10^{17}$	
−200	$1{,}1 \times 10^{35}$	

donos de dos ideas: (1) todas las reacciones químicas consisten en una reacción directa y otra inversa aunque una de ellas tenga lugar en muy pequeña extensión. (2) El sentido de un cambio espontáneo, hacia la derecha o hacia la izquierda, es aquel en el que se disminuye la energía Gibbs ($\Delta G < 0$). Como consecuencia, la energía Gibbs alcanza un mínimo en algún punto entre los lados derecho e izquierdo del gráfico. Este mínimo es el punto de equilibrio de la reacción.

Ahora considere la distancia vertical entre los dos puntos finales del gráfico; esta distancia representa $\Delta G°$ de la reacción. Si $\Delta G°$ de la reacción es pequeño, ya sea positivo o negativo, como en el caso de la Figura 19.11(a), en la situación de equilibrio, se encontrarán cantidades apreciables de reactivos y productos. Si $\Delta G°$ es una cantidad *grande y positiva*, como en la Figura 19.11(b), el punto del equilibrio se encuentra muy a la izquierda, es decir, muy cerca del lado de los reactivos. Podemos decir que la reacción apenas tiene lugar. Si $\Delta G°$ es una cantidad *grande y negativa*, como en la Figura 19.11(c), el punto del equilibrio se encuentra muy a la derecha, es decir, muy cerca del lado de los productos. En la Tabla 19.2 se resumen las conclusiones de esta discusión, se muestran las magnitudes aproximadas correspondientes a los términos *pequeño* y *grande* y se relacionan los valores de $\Delta G°$ con los valores de K.

$\Delta G°$ y ΔG: predicción de la dirección de un cambio químico

Hemos considerado ambas magnitudes, $\Delta G°$ y ΔG en relación con la espontaneidad de las reacciones químicas y es un buen momento para resumir algunas ideas sobre ellas.

$\Delta G < 0$ significa que una reacción o proceso es espontáneo en el sentido directo (hacia la derecha) para las condiciones indicadas.

$\Delta G° < 0$ significa que la reacción directa es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Además, significa que $K > 1$, cualesquiera que sean las concentraciones o presiones iniciales de reactivos y productos.

$\Delta G = 0$ significa que la reacción está en equilibrio en las condiciones indicadas.

$\Delta G° = 0$ significa que la reacción está en equilibrio cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar. Además significa que $K = 1$, y esto puede ocurrir solo a una temperatura determinada.

$\Delta G > 0$ significa que la reacción o proceso es no espontáneo en el sentido directo en las condiciones indicadas.

$\Delta G° > 0$ significa que la reacción directa no es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Además significa que $K < 1$, cualesquiera que sean las concentraciones o presiones iniciales de los reactivos y productos.

$\Delta G = \Delta G°$ solo cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. En cualquier otro caso, $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$.

La constante de equilibrio termodinámica: actividades

La ecuación $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$, se obtuvo utilizando la relación proporcionada por la Ecuación (19.11),

$$S = S° - R \ln \frac{P}{P°} = S° - R \ln \frac{P}{1}$$

donde para un gas, definimos el estado estándar de 1 bar, la referencia para valores de entropía. La razón $P/P°$ es adimensional, como requiere el término logarítmico. A la vez, estamos considerando una reacción en fase gas pero también debemos discutir las reacciones en disolución, de manera que necesitamos un método más general. Para ello necesitamos el concepto de *actividad* introducido en la Sección 15.2, que se expresa escribiendo

$$S = S° - R \ln a$$

donde a es la actividad, definida como

$$a = \frac{\text{La concentración efectiva de una sustancia en el sistema}}{\text{La concentración efectiva de esa sustancia en un estado de referencia estándar}}$$

RECUERDE

que la ecuación de los gases ideales $PV = nRT$ puede escribirse como $(n/V) =$ [concentración] $= (P/RT)$ de forma que la presión es una concentración efectiva.

En una reacción en fase gaseosa, la concentración efectiva de la presión se expresa en bares y el estado de referencia es 1 bar. De esta forma, la actividad es una magnitud adimensional.

Al ampliar este método a las disoluciones, definimos el estado de referencia como una disolución 1 M, de forma que la actividad de una sustancia es el valor numérico de su molaridad. Así, la actividad de los protones en una disolución 0,1 M de HCl en agua es

$$a_{H^+} = \frac{0{,}1\ \text{M}}{1\ \text{M}} = 0{,}1$$

RECUERDE

que la definición exacta de pH es

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \approx -\log\left(\frac{[H^+]}{1\ \text{M}}\right)$$

Con frecuencia se utiliza una versión simplificada de la expresión anterior, a saber $\text{pH} = -\log[H^+]$. Cuando hacemos esto, debemos recordarlo para utilizar solo la parte numérica de $[H^+]$ en el logaritmo.

Otra situación frecuente es la de un equilibrio heterogéneo, como,

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Recuerde que elegimos los sólidos puros como estados de referencia pero las concentraciones efectivas del $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ en el sistema son también las de los sólidos puros. Como consecuencia, la actividad de un sólido es la unidad. Esta conclusión está de acuerdo con la observación en la Figura 15.4 que la adición de $CaO(s)$ o $CaCO_3(s)$ a una mezcla en equilibrio de $CaCO_3(s)$, $CO_2(g)$ y $CaO(s)$ no tiene efecto sobre la presión del $CO_2(g)$. Las actividades del $CaO(s)$ y $CaCO_3(s)$ son constantes e iguales a la unidad.

19.6 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo tratar las actividades en condiciones no ideales?

Para condiciones no ideales consideramos todas las desviaciones de la idealidad en un determinado factor de corrección denominado *coeficiente de actividad*, γ. Así, para sistemas reales, no ideales, escribimos

Para un gas:	$a_G = \gamma P_G$
Para un soluto:	$a_X = \gamma[X]$
Para un sólido o líquido puro	$a_L = a_S = 1$

En tratamientos más avanzados de este tema se puede ver que γ está relacionado con la composición del sistema. Para disoluciones diluidas o gases con comportamiento casi ideal, supondremos que $\gamma = 1$. Sin embargo, recuerde que los resultados que obtengamos están limitados por la validez de este supuesto.

En resumen, podemos establecer las siguientes afirmaciones.

- *Para sólidos y líquidos puros*: la actividad, $a = 1$. El estado de referencia es el sólido o líquido puro.
- *Para gases*: suponiendo comportamiento ideal, la actividad se sustituye por el valor numérico de la presión del gas en bares. El estado de referencia es el gas a 1 bar y a la temperatura de interés. Así, la actividad de un gas a la presión de 0,50 bar es $a = (0{,}50\ \text{bar})/(1\ \text{bar}) = 0{,}50$. Recuerde también que 1 bar de presión es casi idéntico a 1 atm.
- *Para solutos en disolución acuosa*: suponiendo comportamiento ideal (por ejemplo, sin interacciones iónicas), la actividad se sustituye por el valor numérico de la molaridad. El estado de referencia es una disolución 1 M. Así la actividad del soluto en una disolución 0,25 M es $a = (0{,}25\ \text{M})/(1\ \text{M}) = 0{,}25$.

Cuando escribimos una expresión de equilibrio en términos de actividades, la constante de equilibrio se denomina **constante de equilibrio termodinámica.** La constante de equilibrio termodinámica es adimensional y por tanto adecuada para ser utilizada en la Ecuación (19.13).

Las constantes de equilibrio termodinámicas, K, a veces son idénticas a los valores K_c y K_p, como en los apartados **(a)** y **(b)** del Ejemplo 19.6. En otros casos, como en el apartado **(c)** de este mismo ejemplo, no sucede lo mismo. En la resolución del Ejemplo 19.6, tenga presente que en este texto, la única razón para escribir las constantes de equilibrio termodinámicas es conseguir el valor adecuado para utilizar la Ecuación (19.13). Observe que también debemos escribir el cociente de reacción Q de la misma forma que K cuando utilizamos la Ecuación (19.12), como demostraremos en el Ejemplo 19.7.

EJEMPLO 19.6 Expresiones para la constante de equilibrio termodinámica

Escriba las expresiones de la constante de equilibrio termodinámica para las siguientes reacciones reversibles, haciendo las sustituciones adecuadas de las actividades. Después, iguale K a K_c o K_p, cuando sea posible.

(a) La reacción del gas de agua

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

(b) La formación de una disolución acuosa saturada de yoduro de plomo(II), un soluto muy poco soluble.

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

(c) La oxidación del ion sulfuro por oxígeno gas, utilizada en la eliminación de sulfuros de las aguas residuales como las fábricas de papel y pulpa de madera.

$$O_2(g) + 2\,S^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 4\,OH^-(aq) + 2\,S(s)$$

Planteamiento

En cada caso, una vez que hemos hecho las sustituciones adecuadas de las actividades, si todos los términos son molaridades, la constante de equilibrio termodinámica coincide con K_c. Si todos los términos son presiones parciales, $K = K_p$. Sin embargo, si en la expresión aparecen molaridades *y* presiones parciales, la expresión de la constante de equilibrio solo puede designarse como K.

Resolución

(a) La actividad del carbono sólido es 1. Las actividades de los gases se sustituyen por las presiones parciales.

$$K = \frac{a_{CO(g)}}{a_{C(s)}a_{H_2O(g)}} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = K_p$$

(b) La actividad del yoduro de plomo(II) sólido es 1. Las actividades de los iones en disolución acuosa se sustituyen por las molaridades.

$$K = \frac{a_{Pb^{2+}(aq)}a^2_{I^-(aq)}}{a_{PbI_2(s)}} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = K_c = K_{sp}$$

(continúa)

(c) La actividad del azufre sólido y del agua líquida es 1. Las actividades del ion $OH^-(aq)$ y S^{2-} se sustituyen por las molaridades. La actividad del $O_2(g)$ se sustituye por su presión parcial. Así, el valor resultante K no es ni K_c ni K_p.

$$K = \frac{a^4_{OH^-(aq)}a^2_{S(s)}}{a_{O_2(g)}a^2_{S^{2-}(aq)}a^2_{H_2O(l)}} = \frac{[OH^-]^4 \cdot (1)^2}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2 \cdot (1)^2} = \frac{[OH^-]^4}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2}$$

Conclusión

Estas son expresiones del equilibrio termodinámico ya que se escriben en términos de sus actividades. Los valores de la constante de equilibrio termodinámica serán adimensionales. Los términos de presión y concentración estándar se han llevado a la izquierda para mayor claridad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las expresiones de la constante de equilibrio termodinámica para las siguientes reacciones. Donde sea adecuado, relacione estas constantes con K_c o K_p.

(a) $Si(s) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons SiCl_4(g)$

(b) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la expresión de la constante de equilibrio termodinámica para la reacción del sulfuro de plomo(II) sólido con ácido nítrico en disolución acuosa para obtener azufre sólido, una disolución de nitrato de plomo(II), y monóxido de nitrógeno gas. Base la expresión en la ecuación iónica neta ajustada para esta reacción.

EJEMPLO 19.7 Predicción de la espontaneidad en condiciones no estándar

Para la descomposición del 2-propanol para formar propanona (acetona) e hidrógeno,

$$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$$

la constante de equilibrio es 0,444 a 452 K. ¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar? ¿Será espontánea la reacción cuando las presiones parciales del 2-propanol, propanona e hidrógeno sean de 0,1 bar, respectivamente?

Planteamiento

Nos hacen dos preguntas. La primera es si esta reacción es espontánea en condiciones estándar, lo que significa que reactivos y productos están a 1 bar. Podemos contestar fácilmente aplicando la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$. La segunda pregunta es si esta reacción es espontánea para un conjunto de condiciones no estándar. Nos piden determinar ΔG.

Resolución

En cada caso, primero debemos obtener el valor de $\Delta G°$, que podemos obtener a partir de la Ecuación (19.13).

$$\Delta G° = -RT \ln K = -8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 452 \text{ K} \times \ln(0{,}444) = 3{,}05 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Este resultado nos permite establecer categóricamente que la reacción no transcurrirá de forma espontánea si todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar, es decir, si las presiones parciales de reactivos y productos son iguales a 1 bar.

Para determinar si la reacción es espontánea en las condiciones no estándar, debemos calcular ΔG. Primero escribimos Q en función de las actividades y después sustituimos las actividades de los gases por las presiones parciales.

$$Q = \frac{a_{(CH_3)_2CO}a_{H_2}}{a_{(CH_3)_2CHOH}} = \frac{P_{(CH_3)_2CO}P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}}$$

Después utilizamos esta expresión en la Ecuación (19.12).

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln\frac{P_{(CH_3)_2CO}P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}} = 3{,}05 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 452 \text{ K} \times \ln\frac{0{,}1 \times 0{,}1}{0{,}1}$$

$$= -5{,}60 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

El valor de ΔG es negativo, de forma que podemos concluir que esta reacción se produce de forma espontánea para este segundo conjunto de condiciones.

Conclusión

Sin embargo recuerde que la termodinámica no dice nada sobre la velocidad de reacción, solo que la reacción tendrá lugar con una velocidad no determinada.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos del Apéndice D para decidir si la siguiente reacción es espontánea en condiciones estándar a 298,15 K.

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Si una mezcla gaseosa de N_2O_4 y NO_2, ambos a la presión de 0,5 bar, se introduce en un recipiente previamente evacuado, ¿cuál de los dos gases se convertirá espontáneamente en el otro a 298,15 K?

Disponemos ahora de todos los instrumentos para llevar a cabo uno de los cálculos más prácticos de la termodinámica química, *la determinación de la constante de equilibrio para una reacción a partir datos tabulados*. En el Ejemplo 19.8, donde se demuestra esta aplicación, se utilizan las propiedades termodinámicas de los iones en disolución acuosa así como de los compuestos. Otro detalle importante que conviene tener en cuenta sobre las propiedades termodinámicas de los iones, es que los datos termodinámicos son relativos al $H^+(aq)$, al que, por convenio, se le asignan el valor *cero* para $\Delta_f H°$, $\Delta_f G°$ y $S°$. Esto significa que las entropías tabuladas para los iones no son entropías absolutas como las

EJEMPLO 19.8 Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción a partir de la variación de energía Gibbs estándar

Determine la constante de equilibrio a 298,15 K para la disolución del hidróxido de magnesio en una disolución ácida.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Planteamiento

La clave para la resolución de este problema es encontrar un valor de $\Delta G°$ y después, utilizar la expresión $\Delta G° = -RT \ln K$.

Resolución

Podemos obtener $\Delta G°$ a partir de las energías Gibbs estándar de formación incluidas en el Apéndice D. Observe que no se incluye el término $\Delta_f G°[H^+(aq)]$ porque su valor es cero.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= 2\,\Delta_f G°[H_2O(l)] + \Delta_f G°[Mg^{2+}(aq)] - \Delta_f G°[Mg(OH)_2(s)] \\ &= 2(-237{,}1\text{ kJ mol}^{-1}) + (-454{,}8\text{ kJ mol}^{-1}) - (-833{,}5\text{ kJ mol}^{-1})\end{aligned}$$

Despejando ln K y K.

$$\Delta G° = -RT \ln K = -95{,}5\text{ kJ mol}^{-1} = -95{,}5 \times 10^3\text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-(-95{,}5 \times 10^3\text{ J mol}^{-1})}{8{,}3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298{,}15\text{ K}} = 38{,}5$$

$$K = e^{38{,}5} = 5 \times 10^{16}$$

Conclusión

El valor de K obtenido aquí es la constante de equilibrio termodinámica. De acuerdo con los convenios establecidos, la actividad del $Mg(OH)_2(s)$ y del $H_2O(l)$ es 1, y las actividades de los iones pueden sustituirse por las molaridades.

$$K = \frac{a_{Mg^{2+}(aq)}\,a^2_{H_2O(l)}}{a_{Mg(OH)_2(s)}\,a^2_{H^+(aq)}} = \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = K_c = 5 \times 10^{16}$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine la constante de equilibrio a 298,15 K para la reacción $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$. Compare su respuesta con el valor de K_{sp} del AgI en el Apéndice D.

EJEMPLO PRÁCTICO B: A 298,15 K, ¿es de esperar que el dióxido de manganeso reaccione de modo apreciable con HCl(aq) 1 M para obtener el ion manganeso(II) en disolución y cloro gaseoso?

de los compuestos. Los valores negativos de $S°$ indican simplemente una entropía menor que la del ion $H^+(aq)$.

Cuando una cuestión requiere la utilización de propiedades termodinámicas, es conveniente pensar cualitativamente sobre el problema antes de abordar los cálculos. La disolución del $Mg(OH)_2(s)$ en la disolución ácida considerada en el Ejemplo19.8 es una reacción ácido-base. Es un ejemplo que utilizamos en el Capítulo 18 para ilustrar el efecto del pH sobre la solubilidad. También se mencionó en el Capítulo 5 como fundamento de la utilización de la «leche de magnesia» como antiácido. Ciertamente debemos esperar que la reacción sea espontánea. Esto significa que el valor de K debe ser grande, que es lo que encontramos en este caso. Si al realizar el cálculo hubiéramos cometido un error en el signo (un error común cuando se utiliza la expresión $\Delta G° = -RT \ln K$), habríamos obtenido $K = 2 \times 10^{-17}$. Pero hubiéramos visto inmediatamente que la respuesta era incorrecta. Este valor indica una reacción en la que la concentración de productos es extremadamente baja en el equilibrio.

Los datos que se encuentran en el Apéndice D son para 25 °C, y los valores de ΔG y K obtenidos con estos datos son también a 25 °C. Sin embargo, muchas reacciones químicas se llevan a cabo a temperaturas diferentes de 25 °C, y en la Sección 19.7 aprenderemos a calcular los valores de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

► En general, las constantes de equilibrio de reacciones exotérmicas serán menores a altas temperaturas. Por el contrario, las constantes de equilibrio de reacciones endotérmicas serán menores a temperaturas bajas y mayores a temperaturas altas. Esto se deducirá en la Ecuación 19.15.

19.7 Dependencia de $\Delta G°$ y K de la temperatura

En el Capítulo 15 utilizamos el principio de Le Châtelier para hacer predicciones cualitativas del efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Ahora podemos establecer una relación *cuantitativa* entre la constante de equilibrio y la temperatura. En el método ilustrado en el Ejemplo 19.9, suponemos que $\Delta H°$ es prácticamente independiente de la temperatura. Aunque las entropías absolutas dependen de la temperatura, suponemos que la *variación* de entropía $\Delta S°$ para una reacción también es independiente de la temperatura. Además, el término «$T\,\Delta S$» cambia mucho con la temperatura debido al factor temperatura, T. Como resultado, $\Delta G°$ que es igual a $\Delta H° - T\,\Delta S°$, también depende de la temperatura.

EJEMPLO 19.9 Determinación de la relación entre una constante de equilibrio y la temperatura utilizando las ecuaciones de la variación de energía Gibbs

Para la formación de NOCl(g), ¿a qué temperatura el valor de la constante de equilibrio es $K = K_p = 1{,}00 \times 10^3$? Los datos para esta reacción a 25 °C son

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$$

$$\Delta G° = -40{,}9\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \Delta H = -77{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S° = -121{,}3\ \text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

Planteamiento

Para determinar una temperatura desconocida a partir de una constante de equilibrio conocida, necesitamos una ecuación en la que aparezcan ambos términos. La ecuación requerida es $\Delta G° = -RT \ln K$. Sin embargo, para obtener una temperatura desconocida, necesitamos el valor de $\Delta G°$ a esa temperatura. Conocemos el valor de $\Delta G°$ a 25 °C (−40,9 kJ/mol), pero también sabemos que este valor será diferente a otras temperaturas. Sin embargo, podemos suponer que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian mucho con la temperatura. Esto significa que podemos obtener un valor de $\Delta G°$ mediante la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$, donde T es la temperatura *desconocida* y los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son los correspondientes a 25 °C. Ahora tenemos dos ecuaciones que podemos igualar.

Resolución

Es decir,

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° = -RT \ln K$$

Podemos agrupar los términos con T a la derecha,

$$\Delta H^\circ = T\,\Delta S^\circ - RT\ln K = T(\Delta S^\circ - R\ln K)$$

y obtener T.

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R\ln K}$$

Ahora sustituimos los valores de ΔH°, ΔS°, R y $\ln K$.

$$T = \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{-121{,}3\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} - [8{,}3145\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} \times \ln(1{,}00 \times 10^3)]}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{-121{,}3\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} - (8{,}3145 \times 6{,}908)\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{-178{,}7\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}} = 431\ \mathrm{K}$$

Conclusión

Aunque hemos mostrado tres cifras significativas en la respuesta, probablemente deberíamos redondear el resultado final a solo dos cifras significativas. La aproximación de la constancia de ΔH° y ΔS° con la temperatura hace que probablemente no se puedan dar más cifras.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para la formación de NO_2(g) a partir de NO(g) y O_2(g), ¿a qué temperatura será $K_p = 1{,}50 \times 10^2$? Para la reacción $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ a 25 °C, $\Delta H^\circ = -114{,}1$ kJ mol^{-1} y $\Delta S^\circ = -146{,}5$ J mol^{-1} K^{-1}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Para la reacción $2\ NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ NOCl(g)$ ¿cuál es el valor de K a **(a)** 25 °C; **(b)** 75 °C? Utilice los datos del Ejemplo 19.9. [*Sugerencia:* La solución de la parte (a) puede obtenerse de modo algo más sencillo que la de (b).]

Una alternativa al método indicado en el Ejemplo 19.9 es relacionar directamente la constante de equilibrio y la temperatura, sin una referencia específica a la variación de energía Gibbs. Para hacer esto, empezamos con las dos mismas expresiones que en el Ejemplo 19.9,

$$-RT\ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

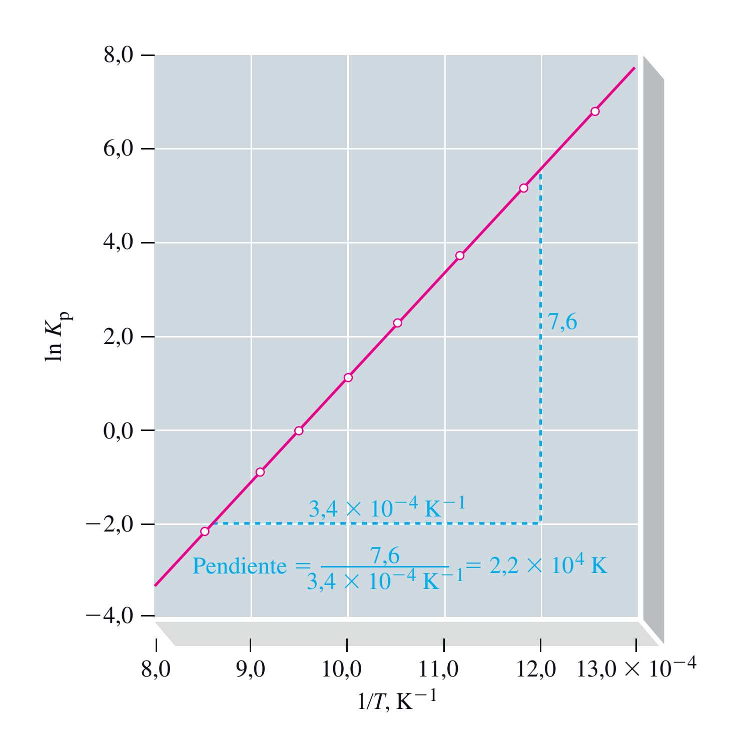
y dividimos por $-RT$.

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad \textbf{(19.14)}$$

Si suponemos que ΔH° y ΔS° son constantes, la Ecuación (19.14) es la de una línea recta con una pendiente de $-\Delta H^\circ/R$ y una ordenada en el origen de $\Delta S^\circ/R$. La Tabla 19.3 incluye constantes de equilibrio para la reacción de SO_2(g) y O_2(g) para formar SO_3(g) en

TABLA 19.3 Constantes de equilibrio, K_p, para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ a varias temperaturas

T, K	$1/T$, K^{-1}	K_p	$\ln K_p$
800	$12{,}5 \times 10^{-4}$	$9{,}1 \times 10^2$	6,81
850	$11{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}7 \times 10^2$	5,14
900	$11{,}1 \times 10^{-4}$	$4{,}2 \times 10^1$	3,74
950	$10{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^1$	2,30
1000	$10{,}0 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^0$	1,16
1050	$9{,}52 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^0$	0,00
1100	$9{,}09 \times 10^{-4}$	$3{,}9 \times 10^{-1}$	−0,94
1170	$8{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}2 \times 10^{-1}$	−2,12



▶ FIGURA 19.12
Dependencia de la constante de equilibrio K_p de una reacción con la temperatura

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

Este gráfico puede utilizarse para establecer la entalpía de reacción, $\Delta H°$ (*véase* la Ecuación 19.14).

$$\text{pendiente} = \Delta H°/R = 2{,}2 \times 10^4\ K$$
$$\Delta H° = -8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 2{,}2 \times 10^4\ K$$
$$= -1{,}8 \times 10^5\ J\ mol^{-1}$$
$$= -1{,}8 \times 10^2\ kJ\ mol^{-1}$$

función de la inversa de la temperatura Kelvin. Los datos de ln K_p y $1/T$ de la Tabla 19.3 se representan en la Figura 19.12 y conducen a la línea recta esperada.

Ahora podemos seguir el procedimiento utilizado en el Apéndice A.4 para deducir la ecuación de Clausius-Clapeyron. Podemos escribir la Ecuación (19.14) dos veces, para dos temperaturas diferentes y con las correspondientes constantes de equilibrio. Ahora, si restamos una ecuación de otra, se obtiene el resultado que se muestra a continuación.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \textbf{(19.15)}$$

donde T_2 y T_1 son dos temperaturas Kelvin; K_2 y K_1 son las constantes de equilibrio a estas temperaturas; $\Delta H°$ es la entalpía de reacción expresada en J mol^{-1} y R es la constante de los gases, expresada como 8,3145 J mol^{-1} K^{-1}. Jacobus van't Hoff (1852-1911) obtuvo la Ecuación (19.15), que frecuentemente se denomina *ecuación de Van't Hoff*.

RECUERDE

que la ecuación de Clausius-Clapeyron (12.2) es precisamente un caso especial de la Ecuación (19.15) en donde las constantes de equilibrio son presiones de vapor de equilibrio y $\Delta H° = \Delta_{vap}H°$.

19.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El punto de ebullición normal del agua es 100°C. A 120 °C y 1 atm, ¿es ΔH o $T\,\Delta S$ mayores para la vaporización del agua?

EJEMPLO 19.10 Relación entre las constantes de equilibrio y la temperatura a través de la ecuación de van't Hoff

Utilice los datos de la Tabla 19.3 y la Figura 19.12 para hacer una estimación de la temperatura a la que $K_p = 1{,}0 \times 10^6$ para la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

Planteamiento

Para utilizar la ecuación de van't Hoff, seleccione una temperatura y una constante de equilibrio conocidas de la Tabla 19.3, y la variación de entalpía de la reacción, $\Delta H°$, de la Figura 19.12.

Resolución

Los datos que sustituimos en la Ecuación (19.15) son $T_1 = ?$, $K_1 = 1{,}0 \times 10^6$; $T_2 = 800$ K, $K_2 = 9{,}1 \times 10^2$ y $\Delta H° = -1{,}8 \times 10^5$ J mol^{-1}.

En el siguiente esquema, se han omitido las unidades por simplicidad. Sin embargo, debería ser capaz de mostrar la cancelación adecuada de las unidades.

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{9{,}1 \times 10^2}{1{,}0 \times 10^6} = \frac{-1{,}8 \times 10^5}{8{,}3145}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$-7{,}00 = -2{,}2 \times 10^4\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$\frac{-7{,}00}{-2{,}2 \times 10^4} + \frac{1}{800} = \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_1} = (3{,}2 \times 10^{-4}) + (1{,}25 \times 10^{-3}) = 1{,}57 \times 10^{-3}$$

$$T_1 = \frac{1}{1{,}57 \times 10^{-3}} = 6{,}37 \times 10^2 \text{ K}$$

Conclusión

Un error común en este tipo de problema es utilizar unidades de temperatura incorrectas. Deben estar en grados Kelvin (K).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Estime la temperatura a la que $K_p = 5{,}8 \times 10^{-2}$ para la reacción del Ejemplo 19.10. Utilice los datos de la Tabla 19.3 y la Figura 19.12.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$ a 235 °C? Utilice los datos de la Tabla 19.3 y la Figura 19.12, y también la ecuación de van't Hoff (19.15).

19.8 Reacciones acopladas

Hemos visto dos formas de obtener el producto deseado a partir de una reacción no espontánea: (1) cambio de las condiciones de reacción a otras que hacen que el proceso sea espontáneo, generalmente, variando la temperatura, y (2) producir la reacción por electrólisis. Pero también hay una tercera forma: combinar un par de reacciones, una con un ΔG positivo y la otra con un ΔG negativo, para obtener una reacción neta espontánea. Dichas parejas de reacciones se denominan **reacciones acopladas**. Considere el ejemplo de la extracción de un metal a partir de su óxido.

Cuando el óxido de cobre(I) se calienta a 673 K, no se obtiene cobre metal. La descomposición del Cu_2O para formar productos en sus estados estándar (por ejemplo, $P_{O_2} = 1{,}00$ bar) es no espontánea a 673 K.

◀ En química general se utilizan ejemplos sencillos de reacciones. En realidad, en casi todos los casos de interés, una reacción está acoplada a otra, y así sucesivamente. No existe un ejemplo mejor que el de los ciclos complejos de reacciones químicas en los procesos biológicos.

$$Cu_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 2\ Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G°_{673K} = +125 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(19.16)}$$

Suponga que esta reacción de descomposición no espontánea está acoplada con la oxidación parcial del carbono a monóxido de carbono, una reacción espontánea. La reacción neta (19.17), debido a su valor negativo de $\Delta G°$, es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

$$Cu_2O(s) \longrightarrow 2\ Cu(s) + \cancel{\frac{1}{2}O_2(g)} \qquad \Delta G°_{673\,K} = +125 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(s) + \cancel{\frac{1}{2}O_2(g)} \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -175 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Cu_2O(s) + C(s) \longrightarrow 2\ Cu(s) + CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -50 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(19.17)}$$

Observe que las reacciones (19.16) y (19.17) no son la misma, aunque en las dos se obtiene Cu(s) como producto. Por tanto, el objetivo de las reacciones acopladas es producir

una reacción neta espontánea combinando otros dos procesos: uno no espontáneo y otro espontáneo. Muchos procesos metalúrgicos emplean reacciones acopladas, especialmente aquellos que utilizan carbón o hidrógeno como agentes reductores.

Para mantener la vida, los organismos deben sintetizar moléculas complejas a partir de moléculas más sencillas. Si estas síntesis se llevasen a cabo en reacciones de una sola etapa, generalmente irían acompañadas de un aumento de entalpía, disminución de entropía y aumento de energía Gibbs. En resumen, serían no espontáneas y no se producirían. En los organismos vivos, los cambios de temperatura y la electrólisis no son opciones viables para llevar a cabo los procesos no espontáneos. Aquí, las reacciones acopladas son cruciales como se describe en el apartado Atención a… del Capítulo 19 en la página web de *MasteringChemistry* como ejemplo.

www.masteringchemistry.com

El trifosfato de adenosina (ATP) es la fuente de energía utilizada en la naturaleza para que se produzcan las reacciones. La conversión de difosfato de adenosina (ADP) en ATP es un proceso no espontáneo. Para comprender cómo la naturaleza es capaz de convertir ADP en ATP, *véase* el apartado «Atención a …» del Capítulo 19, «Reacciones acopladas en sistemas biológicos», en la página web del «MasteringChemistry».

Resumen

19.1 Espontaneidad: significado de cambio espontáneo Un proceso que continúa sin necesidad de intervención externa se dice que es un **proceso espontáneo**. Un **proceso no espontáneo** no puede ocurrir sin intervención externa. Un proceso que es espontáneo en un sentido es no espontáneo en el sentido inverso. Algunos procesos espontáneos son exotérmicos, otros son endotérmicos de modo que son necesarios otros criterios diferentes a la variación de la entalpía para definir la espontaneidad.

19.2 El concepto de entropía La **entropía** es una propiedad termodinámica relacionada con la distribución de una energía del sistema entre los niveles de energía microscópicos disponibles. La fórmula de Boltzmann (Ecuación 19.1) representa la relación entre la entropía y el número de microestados del sistema. La definición termodinámica de una **variación de entropía, ΔS**, es el de una cantidad de calor (q_{rev}) dividida por una temperatura Kelvin (Ecuación 19.2), y que tiene las unidades J K^{-1}. La cantidad de calor desprendida (o absorbida) durante el proceso debe proceder de un proceso reversible para conseguir que la variación de entropía sea independiente del camino recorrido.

19.3 Evaluación de la entropía y cambios entrópicos El **tercer principio de la termodinámica afirma** que la entropía de un cristal perfecto y puro, a 0 K, es cero. De este modo, hay entropías absolutas, a diferencia de la energía interna y la entalpía. La entropía de una sustancia en su estado estándar se denomina **entropía molar estándar,** $S°$. Las entropías molares estándar de los **reactivos** y de los productos pueden utilizarse para calcular las variaciones de entropía estándar en las reacciones químicas. (Ecuación 19.5). Otra relación importante que se refiere a la entropía es la **regla de Trouton**, que establece que la entropía estándar de vaporización en el punto normal de ebullición es aproximadamente constante e igual a 87 J mol^{-1} K^{-1} (Ecuación 19.4).

19.4 Criterios de espontaneidad. El segundo principio de la termodinámica El criterio fundamental para el cambio espontáneo es que la variación de entropía del universo que es la suma de la variación de entropía del sistema más la de los alrededores (Ecuación 19.6), debe ser mayor que cero (Ecuación 19.7). Esta afirmación se conoce como el **segundo principio de la termodinámica**. Un criterio equivalente aplicado solo al sistema está basado en una función termodinámica conocida como **energía Gibbs**. La **variación de energía Gibbs, ΔG**, es la variación de entalpía del sistema (ΔH) menos el producto de la temperatura y la variación de entropía del sistema ($T\,\Delta S$) (Ecuación 19.9). La Tabla 19.1 resume los criterios para el cambio espontáneo basados en la variación de energía Gibbs.

19.5 Variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$ La **variación de energía Gibbs estándar**, $\Delta G°$, se basa en la conversión de reactivos en sus estados estándar a productos en sus estados estándar. Los datos de energía Gibbs tabulados son normalmente energías Gibbs molares estándar de formación, $\Delta_f G°$, normalmente a 298,15 K (25 °C).

19.6 Variación de energía Gibbs y equilibrio La relación entre la variación de energía Gibbs estándar y la constante de equilibrio para una reacción es $\Delta G° = -RT \ln K$. La constante, K, se denomina **constante de equilibrio termodinámica**. Se basa en las actividades de reactivos y productos, pero estas actividades pueden relacionarse con las molaridades de la disolución y las presiones parciales de los gases mediante unos convenios sencillos.

19.7 Dependencia de $\Delta G°$ y K de la temperatura A partir de la relación entre la variación de energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio, se obtiene la ecuación de van't Hoff que relaciona la constante de equilibrio con la temperatura. Con esta ecuación, es posible utilizar los datos tabulados a 25 °C para determinar las constantes de equilibrio no solo a 25 °C sino también a otras temperaturas.

19.8 Reacciones acopladas Los procesos no espontáneos pueden hacerse espontáneos por acoplamiento con reacciones espontáneas aprovechando la propiedad de G como función de estado. Las **reacciones acopladas**, es decir, parejas de reacciones que proporcionan una reacción neta espontánea, tienen lugar en procesos metalúrgicos y transformaciones bioquímicas.

Ejemplo de recapitulación

La síntesis de metanol es de gran importancia porque el metanol puede utilizarse directamente como combustible de motores, mezclado con gasolina para su uso como combustible o convertido en otros compuestos orgánicos. La reacción de síntesis, que se lleva a cabo aproximadamente a 500 K, es la siguiente

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

¿Cuál es el valor de K_p a 500 K?

Planteamiento

Nuestra aproximación a este problema comienza con la determinación de $\Delta G°$ a partir de los datos de la energía Gibbs de formación utilizando $\Delta G°$ para obtener K_p a 298 K. El siguiente paso es calcular $\Delta H°$ a partir de los datos de la entalpía de formación, y utilizar este valor junto con K_p a 298 K en la Expresión (19.15) para encontrar K_p a 500 K.

Resolución

Escriba la ecuación para la síntesis del metanol; coloque los datos de la energía Gibbs de formación del Apéndice D bajo las fórmulas de la ecuación, y utilice estos datos para calcular $\Delta G°$ a 298 K.

$$\begin{array}{lccc} & CO(g) & + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons & CH_3OH(g) \\ \Delta_f G°,\ \text{kJ mol}^{-1} & -137{,}2 & 0 & -162{,}0 \end{array}$$

$$\Delta G° = 1 \times (-162{,}0\ \text{kJ/mol}\ CH_3OH) - 1 \times (-137{,}2\ \text{kJ/mol CO}) = -24{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Para calcular K_p a 298 K, utilice $\Delta G°$ a 298 K, que es igual a $-24{,}8 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$ en la expresión $\Delta G° = -RT \ln K_p$.

$$\ln K_p = -\Delta G°/RT = \frac{-(-24{,}8 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 10{,}0 \qquad K_p = e^{10{,}0} = 2{,}2 \times 10^4$$

Para determinar $\Delta H°$ a 298 K, utilice los datos de la entalpía estándar de formación del Apéndice D, aplicados del mismo modo como se han utilizado previamente para $\Delta G°$.

$$\begin{array}{lccc} & CO(g) & + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons & CH_3OH(g) \\ \Delta_f H°,\ \text{kJ mol}^{-1} & -110{,}5 & 0 & -200{,}7 \end{array}$$

$$\Delta H° = 1 \times (-200{,}7\ \text{kJ/mol}\ CH_3OH) - 1 \times (-110{,}5\ \text{kJ/mol CO}) = -90{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Utilice la ecuación de van't Hoff con $K_p = 2{,}2 \times 10^4$ a 298 K y $\Delta H° = -90{,}2 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$. Obtenga K_p a 500 K.

$$\ln \frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = \frac{-90{,}2 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right) = -14{,}7$$

$$\frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = e^{-14{,}7} = 4 \times 10^{-7} \qquad K_p = 9 \times 10^{-3}$$

Conclusión

Hemos conseguido determinar la constante de equilibrio para la síntesis de metanol a 500 K utilizando datos termodinámicos tabulados y la ecuación de van't Hoff. Observe que el aumento de la temperatura favorece la reacción inversa, como era de esperar a partir del principio de Le Châtelier. Es decir, un aumento de temperatura en una reacción reversible favorece la reacción (endotérmica) que absorbe calor. Por tanto, la reacción directa es exotérmica y la reacción inversa es endotérmica.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5, es un sólido con una presión de vapor alta. Su presión de vapor a 7,5 °C es 100 mmHg, y el sólido sublima a una presión de 1,00 atm a 32,4 °C. ¿Cuál es la variación de la energía Gibbs estándar para el proceso $N_2O_5(s) \longrightarrow N_2O_5(g)$ a 25° C?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Una reacción verosímil para la producción de etilenglicol (utilizado como anticongelante) es

$$2\,CO(g) + 3H_2(g) \longrightarrow CH_2OHCH_2OH(l)$$

Se proporcionan las siguientes propiedades termodinámicas del $CH_2OHCH_2OH(l)$ a 25 °C: $\Delta_f H° = -454{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$ y $\Delta_f G° = -323{,}1\ \text{kJ mol}^{-1}$. Utilice estos datos, junto con los valores del Apéndice D, para obtener un valor de $S°$, la entropía molar estándar del $CH_2OHCH_2OH(l)$ a 25 °C.

Ejercicios

Cambio espontáneo y entropía

1. Indique si cada uno de los siguientes cambios representa un aumento o disminución de la entropía de un sistema y justifique su razonamiento: **(a)** la congelación del etanol; **(b)** la sublimación del hielo seco; **(c)** la combustión de un combustible de cohetes.
2. Clasifique los cambios de entropía, ΔS, de los procesos siguientes, todos a 25 °C, en el orden creciente esperado, y explique su razonamiento:
   (a) $H_2O(l, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 1\ atm)$
   (b) $CO_2(s, 1\ atm) \longrightarrow CO_2(g, 10\ mmHg)$
   (c) $H_2O(l, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 10\ mmHg)$
3. Utilice las ideas de este capítulo para explicar esta famosa frase atribuida a Rudolf Clausius (1865): («La energía del universo es constante; la entropía del universo aumenta hacia un máximo»).
4. Comente las dificultades para resolver los problemas medioambientales de contaminación desde el punto de vista de los cambios de entropía asociados con la formación de contaminantes y con su eliminación del medioambiente.
5. Para cada una de las siguientes reacciones, indique si la entropía del sistema aumentará o disminuirá. Si no es posible hacerlo de forma sencilla por inspección de la ecuación, indique por qué.
   (a) $CCl_4(l) \longrightarrow CCl_4(g)$
   (b) $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O(s) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$
   (c) $SO_3(g) + H_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g)$
   (d) $H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$
   (ecuaciones sin ajustar)
6. ¿Qué sustancia de cada una de las siguientes parejas espera que tenga una entropía mayor? Justifique su respuesta.
   (a) A 75 °C y 1 atm; 1 mol de $H_2O(l)$ o 1 mol de $H_2O(g)$.
   (b) A 5 °C y 1 atm: 50,0 g de Fe(s) o 0,80 mol de Fe(s).
   (c) 1 mol de Br_2(l, 1 atm, 8 °C) o 1 mol de Br_2(s, 1 atm, −8 °C).
   (d) 0,312 mol de SO_2(g, 0,110 atm, 32,5 °C) o 0,284 mol de O_2(g, 15,0 atm, 22,3 °C).
7. Para cada una de las siguientes reacciones, indique si ΔS de la reacción debe ser positiva o negativa. Si no es posible determinar el signo de ΔS a partir de la información dada, indique por qué.
   (a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$
   (b) $2\,HgO(s) \longrightarrow 2\,Hg(l) + O_2(g)$
   (c) $2\,NaCl(l) \longrightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g)$
   (d) $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$
   (e) $Si(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$
8. ¿Cómo definiría una entropía de formación por analogía con $\Delta_f H°$ y $\Delta_f G°$? ¿Qué compuesto piensa que tiene la entropía de formación mayor? $CH_4(g)$, $CH_3CH_2OH(l)$, o $CS_2(l)$ Primero haga una predicción cualitativa. Después compruebe su predicción con los datos del Apéndice D.

Cambios de fase

9. En el Ejemplo 19.2 utilizamos $\Delta_{vap}H°$ y $\Delta_{vap}S°$ para el agua a 100 °C.
   (a) Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de estas dos magnitudes a 25 °C.
   (b) A partir de sus conocimientos sobre la estructura del agua líquida, explique las diferencias en los valores de $\Delta_{vap}H°$ y $\Delta_{vap}S°$ entre 25 °C y 100 °C.
10. El pentano es uno de los hidrocarburos más volátiles en la gasolina. Las entalpías de formación del pentano a 298,15 K son: $\Delta_f H° C_5H_{12}(l) = -173{,}5\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta_f H°[C_5H_{12}(g)] = -146{,}9\ kJ\ mol^{-1}$.
    (a) Estime el punto de ebullición normal del pentano.
    (b) Estime $\Delta G°$ para la evaporación del pentano a 298 K.
    (c) Comente el significado del signo de $\Delta G°$ a 298 K.
11. ¿Cuál de las siguientes sustancias espera que obedezca mejor la regla de Trouton: HF, $C_6H_5CH_3$ (tolueno), o CH_3OH (metanol)? Justifique su respuesta.
12. Estime el punto de ebullición normal del bromo, Br_2, de la siguiente forma: Determine $\Delta_{vap}H°$ para el Br_2 con los datos del Apéndice D. Suponga que $\Delta_{vap}H°$ permanece constante y que obedece la regla de Trouton.
13. ¿En qué intervalo de temperatura puede establecerse el equilibrio siguiente? Justifíquelo.

$$H_2O(l, 0{,}50\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 0{,}50\ atm)$$

14. *Véanse* las Figuras 12.28 y 19.9. ¿Cuál de la siguientes sustancias tiene la energía Gibbs más baja a 1 atm y −60 °C: dióxido de carbono sólido, líquido o gas? Justifíquelo.

Energía Gibbs y cambio espontáneo

15. ¿Cuál de los siguientes cambios de una propiedad termodinámica espera encontrar en la reacción $Br_2(g) \longrightarrow 2\,Br(g)$ *a cualquier temperatura?*: **(a)** $\Delta H < 0$; **(b)** $\Delta S > 0$; **(c)** $\Delta G < 0$; **(d)** $\Delta S < 0$? Justifíquelo.
16. Si una reacción solo puede producirse por electrólisis, ¿cuál de los siguientes cambios de una propiedad termodinámica *debe* aplicarse? **(a)** $\Delta H > 0$; **(b)** $\Delta S > 0$; **(c)** $\Delta G = \Delta H$; **(d)** $\Delta G > 0$. Justifique su respuesta.
17. Indique cuál de los cuatro casos de la Tabla 20.1 se aplica a cada una de las siguientes reacciones. Si no puede decidir solamente con la información dada, indique por qué.
    (a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)\ \Delta H° = -87{,}9\ kJ\ mol^{-1}$
    (b) $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ $\Delta H° = +41{,}2\ kJ\ mol^{-1}$
    (c) $NH_4CO_2NH_2(s) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$ $\Delta H° = +159{,}2\ kJ\ mol^{-1}$

18. Indique cuál de los cuatro casos de la Tabla 19.1 se aplica a cada una de las siguientes reacciones. Si no puede decidir solamente con la información dada, indique por qué.

(a) $H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(g) \quad \Delta H° = +105{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$

$\Delta H° = -3135 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) $NO(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) \quad \Delta H° = -38{,}54 \text{ kJ mol}^{-1}$

19. Para una mezcla de gases ideales (*véase* la Figura 19.2), explique si espera un valor positivo, negativo o cero para ΔH, ΔS y ΔG.

20. ¿Qué valores de ΔH, ΔS y ΔG pueden esperarse para la formación de una disolución ideal de componentes líquidos? (Es decir, indique si cada valor es positivo, negativo o cero.)

21. Explique por qué: **(a)** Algunas reacciones exotérmicas no se producen espontáneamente. **(b)** Algunas reacciones en las que aumenta la entropía del sistema tampoco ocurren espontáneamente.

22. Explique por qué es de esperar que una reacción del tipo $AB(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$ sea siempre espontánea a temperaturas *altas* y no a temperaturas bajas.

Variación de energía Gibbs estándar

23. A partir de los datos dados en la siguiente tabla, determine $\Delta S°$ para la reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$. Todos los datos son a 298 K.

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}
$NH_3(g)$	−46,11	−16,48
$HCl(g)$	−92,31	−95,30
$NH_4Cl(s)$	−314,4	−202,9

24. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25 °C.

(a) $C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

(b) $2\,SO_3(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + O_2(g)$

(c) $Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g)$

(d) $2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$

25. Para la reacción $2\,PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,POCl_3(l)$, $\Delta H° = -620{,}2$ kJ a 298 K y las entropías molares son $PCl_3(g)$, 311,8 J K^{-1}; $O_2(g)$, 205,1 J K^{-1} y $POCl_3(l)$, 222,4 J K^{-1}. Determine **(a)** $\Delta G°$ a 298 K y **(b)** si la reacción se produce espontáneamente en sentido directo o inverso cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

26. Para la reacción $2\,H^+(aq) + 2\,Br^-(aq) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,HNO_2(aq)$, $\Delta H° = -61{,}6$ kJ a 298 K y las entropías molares estándar son $H^+(aq)$, 0 J K^{-1}; $Br^-(aq)$, 82,4 J K^{-1}; $NO_2(g)$, 240,1 J K^{-1}; $Br_2(l)$, 152,2 J K^{-1}; $HNO_2(aq)$, 135,6 J K^{-1}. Determine **(a)** $\Delta G°$ a 298 K y **(b)** si la reacción se produce espontáneamente en sentido directo o inverso cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

27. Las siguientes variaciones de energía Gibbs estándar se dan a 25 °C.

(1) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \quad \Delta G° = -33{,}0 \text{ kJ mol}^{-1}$

(2) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(l)$

$\Delta G° = -1010{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \quad \Delta G° = +173{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}$

(4) $N_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad \Delta G° = +102{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$

(5) $2\,N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2O(g) \quad \Delta G° = +208{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Combine las ecuaciones anteriores, de forma adecuada, para obtener los valores de $\Delta G°$ para cada una de las reacciones siguientes.

(a) $N_2O(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad \Delta G° = ?$

(b) $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \quad \Delta G° = ?$

(c) $2\,NH_3(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + 3\,H_2O(l)$

$\Delta G° = ?$

¿Cuál de las reacciones, (a), (b), y (c) tiende a producirse de forma completa a 25 °C y cuál alcanzaría una situación de equilibrio con cantidades significativas de todos los reactivos y productos presentes?

28. Las siguientes variaciones de energía Gibbs estándar se dan a 25 °C.

(1) $SO_2(g) + 3\,CO(g) \longrightarrow COS(g) + 2\,CO_2(g)$

$\Delta G° = -246{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(2) $CS_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow COS(g) + H_2S(g)$

$\Delta G° = -41{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) $CO(g) + H_2S(g) \longrightarrow COS(g) + H_2(g)$

$\Delta G° = +1{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(4) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

$\Delta G° = -28{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Combine las ecuaciones anteriores, de forma adecuada, para obtener los valores de $\Delta G°$ para las reacciones siguientes.

(a) $COS(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO(g) + 2\,H_2(g) \quad \Delta G° = ?$

(b) $COS(g) + 3\,H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO_2(g) + 3\,H_2(g) \quad \Delta G° = ?$

(c) $COS(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2S(g) \quad \Delta G° = ?$

¿Cuál de las reacciones, (a), (b), y (c) es espontánea en el sentido directo cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar?

29. Escriba una ecuación para la reacción de combustión de un mol de benceno, $C_6H_6(l)$, y utilice los datos del Apéndice D para determinar $\Delta G°$ a 298 K, si los productos de la combustión son **(a)** $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, y **(b)** $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Describa cómo podría determinar la *diferencia* entre los valores obtenidos en (a) y (b) sin tener que escribir la ecuación de combustión o determinar valores de $\Delta G°$ para las reacciones de combustión.

30. Utilice las entropías molares del Apéndice D, junto con los siguientes datos, para obtener una estimación de la energía de disociación de la molécula de F_2.

$$F_2(g) \longrightarrow 2\,F(g) \quad \Delta G° = 123{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Compare su resultado con el valor de la Tabla 10.3.

31. Valore la posibilidad de producirse la reacción

$$N_2H_4(g) + 2\,OF_2(g) \longrightarrow N_2F_4(g) + 2\,H_2O(g)$$

obteniendo cada una de las cantidades siguientes para esta reacción a 25 °C.
(a) $\Delta S°$ (La entropía molar estándar de $N_2F_4(g)$ es 301,2 J K^{-1}).
(b) $\Delta H°$ (Utilice los datos de la Tabla 10.3 y las energías de enlace de F—O y N—F son 222 y 301 kJ mol^{-1}, respectivamente).
(c) $\Delta G°$
¿Es posible la reacción? Si lo es, ¿está favorecida a altas o bajas temperaturas?

32. El nitrato de amonio sólido se descompone a óxido de dinitrógeno gas y agua líquida. ¿Qué valor toma $\Delta G°$ a 298 K? ¿Está favorecida la reacción de descomposición a temperaturas por encima o por debajo de 298 K?

La constante de equilibrio termodinámica

33. Para una de las siguientes reacciones, $K_c\,K_p = K$. Identifique esta reacción. Para las otras dos indique la relación entre K_c, K_p, y K. Justifíquelo.
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$
(b) $HI(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(g)$
(c) $NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$

34. El $H_2(g)$ se puede obtener haciendo pasar vapor de agua sobre hierro caliente: $3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$.
(a) Escriba una expresión para la constante de equilibrio termodinámica de esta reacción.
(b) Explique por qué la presión parcial del $H_2(g)$ es independiente de las cantidades presentes de Fe(s) y $Fe_3O_4(s)$.
(c) ¿Podemos llegar a la conclusión de que la producción de $H_2(g)$ a partir de $H_2O(g)$ puede llevarse a cabo independientemente de las proporciones de Fe(s) y $Fe_3O_4(s)$ presentes? Justifíquelo.

35. En la síntesis de metanol gaseoso a partir de gas monóxido de carbono y gas hidrógeno, se determinaron las concentraciones de equilibrio siguientes a 483 K: [CO(g)] = 0,0911 M, [$H_2O(g)$] = 0,0822 M y [$CH_3OH(g)$] = 0,00892 M. Calcule la constante de equilibrio y la energía Gibbs para esta reacción.

36. Calcule la constante de equilibrio y la energía Gibbs para la reacción $CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$ a 483 K utilizando las tablas de datos del Apéndice D. Los valores determinados aquí ¿son diferentes o los mismos que los del Ejercicio 35? Justifíquelo.

Relaciones entre ΔG, $\Delta G°$, Q y K

37. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de K_p a 298 K para la reacción $N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$.

38. Utilice los datos del Apéndice D para establecer para la reacción $2\,N_2O_4(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O_5(g)$:
(a) $\Delta G°$ a 298 K para la reacción como está escrita.
(b) K_p a 298 K.

39. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de $\Delta G°$ y K a 298 K para las siguientes reacciones. (*Nota*: las ecuaciones no están ajustadas.)
(a) $HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + Cl_2(g)$
(b) $Fe_2O_3(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + H_2O(g)$
(c) $Ag^{+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag_2SO_4(s)$

40. En el Ejemplo 19.1 no se pudo deducir, examinando la reacción, si el valor de $\Delta S°$ para dicha reacción $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ debería ser positiva o negativa. Utilice los datos del Apéndice D para obtener $\Delta S°$ a 298 K.

41. Utilice los datos termodinámicos a 298 K para decidir en qué sentido es espontánea la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

cuando las presiones parciales de SO_2, O_2 y SO_3 son $1{,}0 \times 10^{-4}$, 0,20 y 0,10 atm, respectivamente.

42. Utilice los datos termodinámicos a 298 K para decidir en qué sentido es espontánea la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$$

cuando las presiones parciales de H_2, Cl_2 y HCl son todas igual a 0,5 atm.

43. La variación de la energía Gibbs estándar para la reacción

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

es 27,07 kJ mol^{-1} a 298 K. Utilice esta cantidad termodinámica para decidir en qué sentido es espontánea la reacción cuando las concentraciones de $CH_3CO_2H(aq)$, $CH_3CO_2^{-}(aq)$ y $H_3O^{+}(aq)$ son 0,10 M, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M y $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

44. La variación de la energía Gibbs estándar para la reacción

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^{+}(aq) + OH^{-}(aq)$$

es 29,05 kJ mol^{-1} a 298 K. Utilice esta cantidad termodinámica para decidir en qué sentido es espontánea la reacción cuando las concentraciones de $NH_3(aq)$, $NH_4^{+}(aq)$ y $OH^{-}(aq)$ son 0,10 M, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M y $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

45. Para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + H_2(g)$ sólamente una de las siguientes ecuaciones es correcta. ¿Cuál es *incorrecta* y por qué? **(a)** $K = K_p$; **(b)** $\Delta S° = (\Delta G° - \Delta H°)/T$; **(c)** $K_p = e^{-\Delta G°/RT}$; **(d)** $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$.

46. ¿Por qué es $\Delta G°$ una propiedad tan importante en una reacción química, incluso si la reacción se produce en condiciones *no estándar*?

47. Una mezcla en equilibrio a 1000 K de la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ contiene 0,276 mol de H_2, 0,276 mol de CO_2, 0,224 mol de CO y 0,224 mol de H_2O.
(a) ¿Cuál es el valor de K_p a 1000 K?
(b) Calcule $\Delta G°$ a 1000 K.

(c) ¿En qué sentido se producirá una reacción espontánea si se mezclan a 1000 K los siguientes moles: 0,0750 mol CO_2, 0,095 mol H_2, 0,0340 mol CO y 0,0650 mol H_2O?

48. Para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K_c = 2{,}8 \times 10^2$ a 1000 K.

(a) ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ a 1000 K? (*Sugerencia:* ¿cuál es el valor de K_p?)

(b) Si se mezclan 0,40 mol de SO_2, 0,18 mol de O_2, y 0,72 mol de SO_3 en un matraz de 2,50 L a 1000 K, ¿en qué sentido se producirá una reacción neta?

49. Para las siguientes reacciones en equilibrio calcule el valor de $\Delta G°$ a la temperatura indicada. (*Sugerencia:* ¿cuál es la relación entre cada constante de equilibrio y una constante de equilibrio termodinámica, *K*?)

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50{,}2$ a 445 °C

(b) $N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

$K_c = 1{,}7 \times 10^{-13}$ a 25 °C

(c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$ a 25 °C

(d) $2\,Fe^{3+}(aq) + Hg_2{}^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,Hg^{2+}(aq)$

$K_c = 9{,}14 \times 10^{-6}$ a 25 °C

50. Para la disolución de $Mg(OH)_2(s)$ en disolución ácida pueden escribirse dos ecuaciones diferentes.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta G° = -95{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2}Mg(OH)_2(s) + H^+(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad \Delta G° = -47{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) Explique por qué estas dos ecuaciones tienen valores diferentes de $\Delta G°$.

(b) Los valores de *K* determinados para esas dos ecuaciones, ¿serán los mismos o diferentes? Explíquelo.

(c) Las solubilidades del $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución reguladora a pH = 8,5 ¿dependerán de cuál de las dos ecuaciones se utiliza en el cálculo? Explíquelo.

51. Para la reacción a 298 K, $\Delta_f G°[CO(g)] = -137{,}2$ kJ/mol y $K_p = 6{,}5 \times 10^{11}$. Utilice estos datos para determinar $\Delta_f G°[COCl_2(g)]$ y compare su resultado con el valor del Apéndice D.

52. Utilice los datos termodinámicos del Apéndice D para determinar los valores de K_{sp} para los siguientes solutos poco solubles: **(a)** AgBr; **(b)** $CaSO_4$; **(c)** $Fe(OH)_3$. (*Sugerencia:* comience escribiendo las expresiones del equilibrio de solubilidad.)

53. Para establecer la ley de conservación de la masa, Lavoisier estudió cuidadosamente la descomposición del óxido de mercurio(II):

$$HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

A 25 °C, $\Delta H° = +90{,}83$ kJ mol^{-1} y $\Delta G° = +58{,}54$ kJ mol^{-1}.

(a) Demuestre que la presión parcial de $O_2(g)$ en equilibrio con HgO(s) y Hg(l) a 25 °C es extremadamente baja.

(b) ¿Qué condiciones supone que utilizó Lavoisier para obtener cantidades importantes de oxígeno?

54. Actualmente, el CO_2 está siendo estudiado como una fuente de átomos de carbono para sintetizar compuestos orgánicos. Una reacción posible implica la conversión de CO_2 a metanol, CH_3OH.

$$CO_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$$

Con la ayuda de los datos del Apéndice D, determine

(a) si esta reacción se produce con un rendimiento importante a 25 °C.

(b) si la producción de $CH_3OH(g)$ está favorecida por el aumento o la disminución de la temperatura respecto a 25 °C.

(c) el valor de K_p para esta reacción a 500 K.

(d) la presión parcial del $CH_3OH(g)$ en equilibrio si el $CO_2(g)$ y $H_2(g)$, cada uno inicialmente a una presión parcial de 1 atm, reaccionan a 500 K.

Dependencia de $\Delta G°$ y *K* de la temperatura

55. Utilice los datos del Apéndice D para establecer las siguientes propiedades termodinámicas a 298 K, para la reacción

$$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

(a) $\Delta S°$; **(b)** $\Delta H°$; **(c)** $\Delta G°$; **(d)** K.

56. Una posible reacción para convertir metanol en etanol es

$$CO(g) + 2\,H_2(g) + CH_3OH(g) \longrightarrow C_2H_5OH(g) + H_2O(g)$$

(a) Utilice los datos del Apéndice D para calcular $\Delta H°$, $\Delta S°$, y $\Delta G°$ para esta reacción a 25 °C.

(b) Esta reacción, ¿está favorecida termodinámicamente a altas o bajas temperaturas? ¿A altas o bajas presiones? Justifique su respuesta.

(c) Estime el valor de K_p para esta reacción a 750 K.

57. ¿Cuál debe ser la temperatura si la reacción siguiente tiene $\Delta G° = -45{,}5$ kJ mol^{-1}, $\Delta H° = -24{,}8$ kJ mol^{-1} y $\Delta S° = 15{,}2$ J K^{-1} mol^{-1}?

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

58. Estime el valor de K_p a 100 °C para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$. Utilice los datos de la Tabla 19.3 y la Figura 19.12.

59. La síntesis del amoniaco por el proceso Haber tiene lugar por la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$ a 400 °C, cambian en el intervalo de temperatura desde 25 a 400 °C, y estime el valor de K_p a 400 °C.

60. Utilice los datos del Apéndice D para determinar **(a)** $\Delta H°$, $\Delta S°$, y $\Delta G°$ a 298 K y **(b)** K_p a 875 K para la reacción de desplazamiento del gas de agua, utilizada comercialmente para producir $H_2(g)$: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$. (*Sugerencia:* suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ apenas cambian en ese intervalo de temperatura.)

61. En el Ejemplo 19.10, utilizamos la ecuación de van't Hoff para determinar la temperatura a la que $K_p = 1{,}0 \times 10^6$ para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$. Obtenga otra estimación de esta temperatura con los datos del Apéndice D y las Ecuaciones (19.9) y (19.13). Compare su resultado con el obtenido en el Ejemplo 19.10.

62. Las siguientes constantes de equilibrio han sido determinadas para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$: $K_p = 50{,}0$ a 448 °C y 66,9 a 350 °C. Utilice estos datos para estimar $\Delta H°$ para la reacción.

63. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, $\Delta H° = +57{,}2$ kJ mol^{-1} y $K_p = 0{,}113$ a 298 K.
(a) ¿Cuál es el valor de K_p a 0 °C?
(b) ¿A qué temperatura será $K_p = 1{,}00$?

64. Utilice los datos del Apéndice D y la ecuación de van't Hoff (19.15) para estimar un valor de K_p a 100 °C para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$. (*Sugerencia:* determine primero K_p a 25 °C. ¿Cuál es $\Delta H°$ para la reacción?)

65. Para la reacción

$$CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g),$$
$$K_p = 2{,}15 \times 10^{11} \text{ a } 200\ °C$$
$$K_p = 4{,}56 \times 10^{8} \text{ a } 260\ °C$$

determine $\Delta H°$ utilizando la ecuación de van't Hoff (19.15) y utilizando los datos tabulados del Apéndice D. Compare los dos resultados, y comente la bondad de la suposición de que $\Delta H°$ es prácticamente independiente de la temperatura en este caso.

66. El carbonato de sodio, una sustancia química importante utilizada en la producción de vidrio, se obtiene a partir del hidrógeno carbonato de sodio por la reacción:

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Los datos para la variación de K_p con la temperatura para esta reacción son $K_p = 1{,}66 \times 10^{-5}$ a 30 °C; $3{,}90 \times 10^{-4}$ a 50 °C; $6{,}27 \times 10^{-3}$ a 70 °C y $2{,}31 \times 10^{-1}$ a 100 °C.
(a) Represente un gráfico semejante al de la Figura 19.12 y determine $\Delta H°$ para la reacción.
(b) Calcule la temperatura a la que la presión total del gas sobre una mezcla de $NaHCO_3(s)$ y $Na_2CO_3(s)$ es de 2,00 atm.

Reacciones acopladas

67. El titanio se obtiene por la reducción de $TiCl_4(l)$ que a su vez se produce a partir del mineral rutilo (TiO_2).
(a) Con los datos del Apéndice D determine $\Delta G°$ a 298 K para la reacción

$$TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + O_2(g)$$

(b) Demuestre que la conversión de $TiO_2(s)$ a $TiCl_4(l)$, con reactivos y productos en sus estados estándar, es espontánea a 298 K si la reacción en (a) está acoplada con la reacción

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

68. A continuación se dan algunas energías Gibbs de formación estándar, $\Delta_f G°$, por mol de óxido metálico a 1000 K: NiO, −115 kJ mol^{-1}; MnO, −280 kJ mol^{-1}; TiO2, −630 kJ mol^{-1}. La energía Gibbs de formación estándar del CO a 1000 K es −250 kJ por mol de CO. Utilice el método de reacciones acopladas (Sección 19.8) para determinar cuál de estos óxidos metálicos puede ser reducido al metal por una reacción espontánea con carbón a 1000 K, y con todos los reactivos y productos en sus estados estándar.

69. En las reacciones bioquímicas, la fosforilación de los aminoácidos es un paso importante. Considere las dos reacciones siguientes y determine si la fosforilación de la arginina con ATP es espontánea.

$$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P \qquad \Delta G°' = -31{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\text{arginina} + P \longrightarrow \text{fosforarginina} + H_2O \qquad \Delta G°' = 33{,}2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

70. La síntesis de la glutamina a partir de ácido glutámico viene dada por $Glu^- + NH_4^+ \longrightarrow Gln + H_2O$. La energía Gibbs de esta reacción a pH = 7 y $T = 310$ K es $\Delta G°' = 14{,}8$ kJ mol^{-1}. ¿Será espontánea esta reacción si se acopla con la hidrólisis del ATP?

$$ATP + H_2O \longrightarrow ADP + P \qquad \Delta G°' = -31{,}5 \text{ kJ mol}-1$$

Ejercicios avanzados y de recapitulación

71. Utilice los datos del Apéndice D para estimar **(a)** el punto de ebullición normal del mercurio y **(b)** la presión de vapor del mercurio a 25 °C.

72. Considere la evaporación del agua: $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ a 100 °C, con $H_2O(l)$ en su estado estándar, pero con la presión parcial del $H_2O(g)$ a 2,0 atm. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es cierta en relación a su evaporación a 100 °C: **(a)** $\Delta G° = 0$, **(b)** $\Delta G = 0$, **(c)** $\Delta G° > 0$, **(d)** $\Delta G > 0$? Justifique su respuesta.

73. Se introduce 1 mol de BrCl(g) en un recipiente de 10,0 L a 298 K y se establece el equilibrio de la reacción $BrCl(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$. Calcule las cantidades de cada uno de los tres gases presentes cuando se establece el equilibrio. (*Sugerencia*: utilice los datos del Apéndice D que necesite.)

74. Utilice los datos del Apéndice D junto con información adicional de este capítulo para estimar la temperatura a la que se produce la disociación del $I_2(g)$ de forma apreciable [por ejemplo, con el 50 por ciento del $I_2(g)$ disociado en I(g) a 1 atm de presión total].

75. La tabla siguiente muestra las entalpías y energías Gibbs de formación de tres óxidos metálicos diferentes a 25 °C.

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}
PbO(rojo)	−219,0	−188,9
Ag_2O	−31,05	−11,20
ZnO	−348,3	−318,3

(a) ¿Cuál de estos óxidos puede descomponerse más fácilmente en el metal libre y $O_2(g)$?
(b) ¿A qué temperatura debe calentarse el óxido que se descompone más fácilmente, para producir $O_2(g)$ a 1,00 atm de presión?

76. Los siguientes datos corresponden a las dos formas sólidas del HgI_2 a 298 K.

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1} K^{-1}
HgI_2(rojo)	−105,4	−101,7	180
HgI_2(amarillo)	−102,9	(?)	(?)

Estime los valores para las dos magnitudes que faltan. Para hacer esto, suponga que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la transición HgI_2(rojo) $\longrightarrow$ HgI_2(amarillo) a 25 °C son los mismos que a la temperatura de equilibrio, 127 °C.

77. Los óxidos de nitrógeno se producen en procesos de combustión a alta temperatura. La reacción fundamental es $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$. ¿A qué temperatura aproximada se convertirá un 1,0 por ciento de una mezcla *equimolar* de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ en NO(g)? (*Sugerencia:* utilice los datos del Apéndice D que necesite.)

78. Utilice los datos siguientes para estimar la molaridad de una disolución acuosa saturada de $Sr(IO_3)_2$.

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1} K^{-1}
$Sr(IO_3)_2$(s)	−1019,2	−855,1	234
Sr^{2+}(aq)	−545,8	−599,5	−32,6
IO_3^-(aq)	−221,3	−128,0	118,4

79. Utilice los datos siguientes junto con otros datos del texto para calcular la temperatura a la que la presión de equilibrio del vapor de agua sobre los dos sólidos de la reacción siguiente es de 75 Torr.

$$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2\,H_2O(g)$$

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1} K^{-1}
$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O$(s)	−1684,3	−1400,0	221,3
$CuSO_4 \cdot H_2O$(s)	−1085,8	−918,1	146,0

80. Para la disociación del $CaCO_3$(s) a 25 °C, $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $\Delta G° = +131$ kJ mol^{-1}. Una muestra pura de $CaCO_3$(s) se coloca en un matraz y se conecta a un sistema de ultra-alto vacío capaz de reducir la presión hasta 10^{-9} mmHg.
(a) ¿Sería detectable el CO_2(g) producido en la descomposición del $CaCO_3$(s) a 25 °C en el sistema de vacío a dicha temperatura?
(b) ¿Qué información adicional necesita para determinar P_{CO_2} en función de la temperatura?
(c) Con los datos necesarios del Apéndice D, determine la temperatura mínima a la que debería calentarse el $CaCO_3$(s) para que el CO_2(g) llegase a ser detectable en el sistema de vacío.

81. Se introduce 0,100 mol de PCl_5(g) en un matraz de 1,50 L y se mantiene a una temperatura de 227 °C hasta que se establece el equilibrio. ¿Cuál es la presión total de los gases en el matraz en este momento?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

(*Sugerencia:* utilice los datos del Apéndice D y las relaciones adecuadas de este capítulo.)

82. A partir de los datos proporcionados en el Ejercicio 66, estime un valor para $\Delta S°$ a 298 K para la reacción

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

83. El punto de ebullición normal del ciclohexano, C_6H_{12}, es 80,7 °C. Estime la temperatura para la que la presión de vapor del ciclohexano es 100,0 mmHg.

84. La expresión *estabilidad termodinámica* se refiere al signo de $\Delta_f G°$. Si $\Delta_f G°$ es negativo, el compuesto es estable con respecto a la descomposición en sus elementos. Utilice los datos del Apéndice D para decidir si Ag_2O(s) es termodinámicamente estable **(a)** a 25 °C y **(b)** a 200 °C.

85. El hielo, a 0 °C, tiene una densidad de 0,917 g mL^{-1} y una entropía absoluta de 37,95 J mol^{-1} K^{-1}. A esta temperatura, el agua líquida tiene una densidad de 1,000 g mL^{-1} y una entropía absoluta de 59,94 J mol^{-1} K^{-1}. La presión correspondiente a estos valores es de 1 bar. Calcule ΔG, $\Delta G°$, $\Delta S°$ y $\Delta H°$ para la fusión de dos moles de hielo a su temperatura de fusión normal.

86. La descomposición del gas venenoso fosgeno se representa mediante la ecuación $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Los valores de K_p para esta reacción son $K_p = 6{,}7 \times 10^{-9}$ a 99,8 °C y $K_p = 4{,}44 \times 10^{-2}$ a 395 °C. ¿A qué temperatura se disocia el $COCl_2$ en un 15 por ciento cuando la presión total se mantiene a 1,00 atm?

87. Utilice los datos del Apéndice D para estimar la solubilidad del AgBr(s) en agua, a 100 °C, expresada en miligramos por litro.

88. La entropía molar estándar de la hidrazina sólida a su temperatura de fusión de 1,53 °C es 67,15 J mol^{-1} K^{-1}. La entalpía de fusión es 12,66 kJ mol^{-1}. En el intervalo de 1,53 °C a 298,15 K, la capacidad calorífica molar a presión constante del N_2H_4(l) viene dada por la expresión $C_p = 97{,}78 \times 0{,}0586(T - 280)$ a 99,8 °C. Calcule la entropía molar estándar del N_2H_4(l) a 298,15 K. (*Sugerencia:* El calor absorbido para producir una variación infinitesimal en la temperatura de una sustancia es $dq_{rev} = C_p\,dT$.)

89. Utilice los datos siguientes para estimar la entropía molar estándar del benceno gaseoso a 298,15 K; es decir, $S°[C_6H_6(g, 1\ atm)]$. Para el C_6H_6(s, 1 atm) a su temperatura de fusión de 5,53 °C, $S°$ es 128,82 J mol^{-1} K^{-1}. La entalpía de fusión es 9,866 kJ mol^{-1}. Desde el punto de fusión hasta 298,15 K, la capacidad calorífica promedio del benceno líquido es 134,0 J K^{-1} mol^{-1}. La entalpía de vaporización del C_6H_6(l) a 298,15 K es 33,85 kJ mol^{-1}, y en la vaporización, se produce C_6H_6(g) a una presión de 95,13 Torr. Suponga que este vapor puede comprimirse a una presión de 1 atm sin condensar y durante todo el tiempo se comporta como un gas ideal. Calcule $S°[C_6H_6(g, 1\ atm)]$. (*Sugerencia:* consulte el Ejercicio 88, y observe lo siguiente: para cantidades infinitesimales, $dS = dq/dT$; para la compresión de un gas ideal, $dq = -dw$; y para el trabajo realizado en presión-volumen, $dw = -P\,dV$.)

90. Al principio de la Sección 19.2, se introdujeron los términos *estados* y *microestados*. Suponga un sistema que tiene cuatro estados (es decir, niveles de energía), de energía $\varepsilon = 0, 1, 2$, y 3 unidades de energía, y tres partículas etiquetadas A, B, y C. La energía total del sistema, en unidades de energía, es 3. ¿Cuántos microestados pueden ser generados?

91. En la Figura 19.7, se representa la entropía molar estándar del cloroformo en función de la temperatura. **(a)** Justifique por qué la pendiente para la entropía molar estándar del sólido es mayor que la pendiente para la entropía molar

estándar del líquido, que es mayor que la pendiente para la entropía molar estándar del gas. **(b)** Justifique por qué el cambio de la entropía molar estándar del sólido al líquido es menor que para el líquido al gas.

92. Los datos siguientes proceden de un experimento de laboratorio que examina la relación entre solubilidad y termodinámica. En este experimento se pone $KNO_3(s)$ en un tubo de ensayo que contiene agua. La disolución se calienta hasta que todo el $KNO_3(s)$ se disuelve y a continuación se enfría. Se mide la temperatura a la aparecen los cristales. A partir de este experimento podemos determinar la constante de equilibrio, la energía Gibbs, la entalpía, y la entropía para la reacción. Utilice los datos siguientes para calcular ΔG, ΔH y ΔS para la disolución de $KNO_3(s)$. (Suponga que la masa inicial de $KNO_3(s)$ fue 20,2 g.)

Volumen total, mL	Temperatura de formación de los cristales, K
25,0	340
29,2	329
33,4	320
37,6	313
41,8	310
46,0	306
51,0	303

Datos de J. O. Schreck, *J. Chem. Educ.*, **73**, 426 (1996).

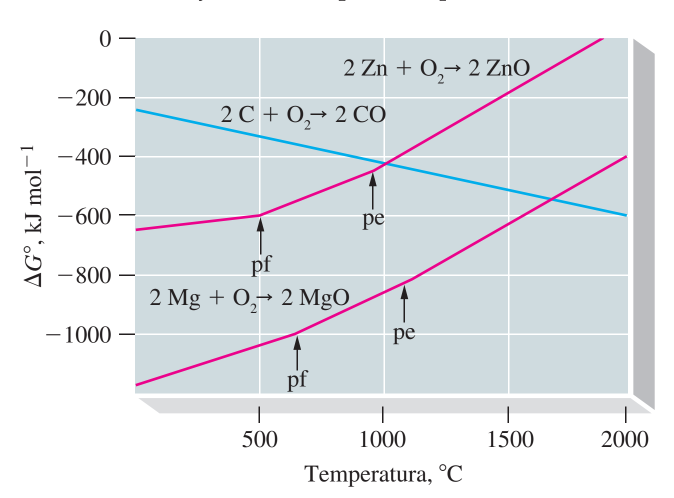
Problemas de seminario

93. Una tabla de datos termodinámicos más precisos que los presentados en el Apéndice D incluye los siguientes valores para el $H_2O(l)$ y $H_2O(g)$ a 298,15 K, obtenidos a la nueva presión del estado estándar de 1 bar.

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1} K^{-1}
$H_2O(l)$	−285,830	−237,129	69,91
$H_2O(g)$	−241,818	−228,572	188,825

(a) Utilice estos datos para determinar, de *dos* formas diferentes, $\Delta G°$ a 298,15 K para la vaporización: $H_2O(l, 1\ bar) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ bar)$. El valor que obtenga será un poco diferente del que se encuentra en la Sección 19.6, porque aquí la presión del estado estándar es 1 bar y allí es 1 atm.
(b) Utilice el resultado del apartado (a) para obtener el valor de K para esta vaporización, y, por tanto, la presión de vapor del agua a 298,15 K.
(c) La presión de vapor en el apartado (b) está expresada en bar. Convierta esta presión a milímetros de Hg.
(d) Empiece con el valor $\Delta G° = 8{,}590$ kJ mol^{-1}, dado en la página 838, y calcule la presión del vapor del agua a 298,15 K de forma similar a los apartados (b) y (c). Mediante este procedimiento, demuestre que los resultados en un cálculo termodinámico no dependen del convenio que se elija para la presión del estado estándar, mientras utilicemos datos consistentes con esa elección.

94. El gráfico muestra la variación de $\Delta G°$ con la temperatura para tres reacciones de oxidación diferentes: las oxidaciones de C(grafito), Zn y Mg a CO, ZnO y MgO, respectivamente. Gráficos como estos pueden utilizarse para mostrar las temperaturas a las que el carbón es un agente reductor eficaz para reducir los óxidos metálicos a metales libres. Como consecuencia de ello, estos gráficos son importantes en metalurgia. Utilícelos para responder a las siguientes cuestiones.
(a) ¿Por qué se puede utilizar el Mg para reducir el ZnO a Zn a cualquier temperatura, pero el Zn no se puede utilizar para reducir el MgO a Mg a cualquier temperatura?
(b) ¿Por qué se puede utilizar el C para reducir el ZnO a Zn a algunas temperaturas pero no a otras? ¿Cuáles son esas temperaturas?
(c) Sin necesidad de una reacción acoplada, ¿es posible obtener el Zn a partir de ZnO por descomposición directa? Si es así, ¿a qué temperaturas aproximadas debe ocurrir esto?
(d) En una reacción espontánea, ¿es posible descomponer el CO hasta C y O_2? Justifique la respuesta.



▲ $\Delta G°$ para tres reacciones en función de la temperatura. Las reacciones se indican mediante las ecuaciones escritas sobre los gráficos. Los puntos señalados por flechas son los puntos de fusión (pf) y de ebullición (pe) del cinc y magnesio.

(e) Añada al conjunto de gráficos líneas rectas que representen las reacciones

$$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

teniendo en cuenta que las tres líneas que representan la formación de óxidos de carbono se cortan a aproximadamente 800 °C. (*Sugerencia:* ¿a qué otra temperatura puede relacionar $\Delta G°$ y la temperatura?)

Las pendientes de las tres líneas descritas más arriba difieren marcadamente. Explique la razón por la que esto es así, razone la pendiente de cada línea en términos de los principios que determinan el cambio de la energía Gibbs.
(f) Los gráficos para la formación de los óxidos de otros metales son parecidos a los que se muestran para el Zn y el Mg; es decir, todos tienen pendientes positivas. Explique la razón por la que el carbono es tan buen agente reductor en la reducción de óxidos metálicos.

95. En una máquina térmica, el calor (q_h) es absorbido por una sustancia (como el agua, por ejemplo) que realiza un trabajo a una temperatura elevada (T_h). Parte de ese calor se convierte en trabajo (w), y el resto (q_l) se cede a los alrededores a menor temperatura (T_l). La *eficiencia* de una máquina térmica es igual a la relación w/q_h. El segundo principio de la termodinámica establece la ecuación siguiente para la eficiencia máxima de una máquina térmica, expresada en forma de tanto por ciento.

$$\text{eficiencia} = \frac{w}{q_h} \times 100\% = \frac{T_h - T_l}{T_h} \times 100\%$$

En una cierta planta de energía eléctrica, el vapor que expulsa una turbina de vapor se condensa en agua líquida a 41 °C (T_l) y el agua vuelve a la caldera para ser regenerada como vapor. Si el sistema opera al 36 por ciento de eficiencia,
(a) ¿Cuál es la temperatura mínima del vapor [$H_2O(g)$] utilizado en la planta?
(b) ¿Por qué la temperatura real del vapor es probablemente mayor que la calculada en el apartado (a)?
(c) Suponga que a T_h el $H_2O(g)$ está en equilibrio con $H_2O(l)$. Estime la presión de vapor a la temperatura calculada en el apartado (a).
(d) ¿Es posible diseñar una máquina térmica con una eficiencia mayor del 100 por ciento? Justifique la respuesta.

96. La energía Gibbs disponible a partir de la combustión completa de 1 mol de glucosa hasta dióxido de carbono y agua es

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta G° = -2870 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) Bajo condiciones biológicas estándar, calcule el número máximo de moles de ATP que deben formarse a partir de ADP y fosfato si puede utilizarse toda la energía de combustión de 1 mol de glucosa.
(b) El número real de moles de ATP que forma una célula en condiciones aeróbicas (es decir, en presencia de oxígeno) es alrededor de 38. Calcule la eficiencia de conversión de energía de la célula.
(c) Considere las siguientes condiciones fisiológicas típicas.

$$P_{CO_2} = 0{,}050 \text{ bar};\ P_{O_2} = 0{,}132 \text{ bar};$$
$$[\text{glucosa}] = 1{,}0 \text{ mg/mL};\ \text{pH} = 7{,}0;$$
$$[\text{ATP}] = [\text{ADP}] = [P_i] = 0{,}00010 \text{ M}.$$

Calcule el valor de ΔG para la conversión de 1 mol de ADP a ATP y el valor de ΔG para la oxidación de 1 mol de glucosa en estas condiciones.
(d) Calcule la eficiencia de la conversión de energía para la célula en las condiciones dadas en el apartado (c). Compare esta eficiencia con la de un motor diesel que llega al 78 por ciento de la eficiencia teórica funcionando a $T_h = 1923$ K y $T_l = 873$ K. Sugiera una explicación para su resultado. (*Sugerencia:* vea el Problema de seminario 95.)

97. La entropía de los materiales a $T = 0$ debe ser cero; sin embargo, para algunas sustancias, como el CO y el H_2O, esto no es cierto. **(a)** Calcule la entropía residual para un mol de CO utilizando la ecuación de Boltzmann para la entropía. **(b)** Calcule la entropía residual para 1 mol de H_2O de la misma forma.

Ejercicios de autoevaluación

98. Defina con sus propias palabras, los siguientes símbolos: **(a)** ΔS_{univ}; **(b)** $\Delta_f G°$; **(c)** K.

99. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o fenómenos: **(a)** entropía molar absoluta; **(b)** reacciones acopladas; **(c)** regla de Trouton; **(d)** cálculo de una constante de equilibrio a partir de datos termodinámicos tabulados.

100. Explique las diferencias importantes entre cada una de las parejas siguientes: **(a)** proceso espontáneo y no espontáneo; **(b)** el segundo y tercer principios de la termodinámica; **(c)** ΔG y $\Delta G°$.

101. Para un proceso que tiene lugar espontáneamente, **(a)** la entropía del sistema debe aumentar; **(b)** la entropía de los alrededores debe aumentar; **(c)** ambos, la entropía del sistema y la entropía de los alrededores deben aumentar; **(d)** el cambio neto de entropía del sistema y de los alrededores considerados juntos debe ser una cantidad positiva; **(e)** la entropía del universo debe permanecer constante.

102. La variación de la energía Gibbs de una reacción puede utilizarse para calcular **(a)** cuánto calor se absorbe de los alrededores; **(b)** cuánto trabajo realiza el sistema sobre los alrededores; **(c)** el sentido neto en el que transcurre la reacción para alcanzar el equilibrio; **(d)** la proporción de calor desprendido en una reacción exotérmica que puede convertirse en diversas formas de trabajo.

103. La reacción, $2\,Cl_2O(g) \longrightarrow 2\,Cl_2(g) + O_2(g)$ $\Delta H = -161$ kJ, se supone que es **(a)** espontánea a cualquier temperatura; **(b)** espontánea a temperaturas bajas, pero no espontánea a temperaturas altas; **(c)** no espontánea a cualquier temperatura; **(d)** espontánea solamente a temperaturas altas.

104. Si $\Delta G° = 0$ para una reacción, debe ser cierto que **(a)** $K = 0$; **(b)** $K = 1$; **(c)** $\Delta H° = 0$; **(d)** $\Delta S° = 0$; **(e)** las actividades de equilibrio de los reactivos y de los productos no dependen de las condiciones iniciales.

105. Dos afirmaciones correctas sobre la reacción reversible $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ son **(a)** $K = K_p$; **(b)** la cantidad de NO en el equilibrio aumenta con la presión total del gas; **(c)** la cantidad de NO en el equilibrio aumenta si la mezcla en equilibrio se transfiere de un recipiente de 10,0 L a un recipiente de 20,0 L; **(d)** $K = K_c$; **(e)** la composición de una mezcla de equilibrio de los gases es independiente de la temperatura.

106. Si se dibujara un gráfico semejante al de la Figura 19.9 para el proceso $I_2(s) \longrightarrow I_2(l)$ a 1 atm.
(a) Remítase a la Figura 12.27 y determine la temperatura a la que se cortan las dos rectas
(b) ¿Cuál sería el valor de $\Delta G°$ a esta temperatura? Justifique la respuesta.

107. *Sin realizar cálculos*, indique si espera que alguna de las siguientes reacciones se produzca de modo apreciable a 298 K.
(a) Conversión de oxígeno diatómico a ozono:

$$3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$$

(b) Disociación de N_2O_4 a NO_2:

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

(c) Formación de BrCl:

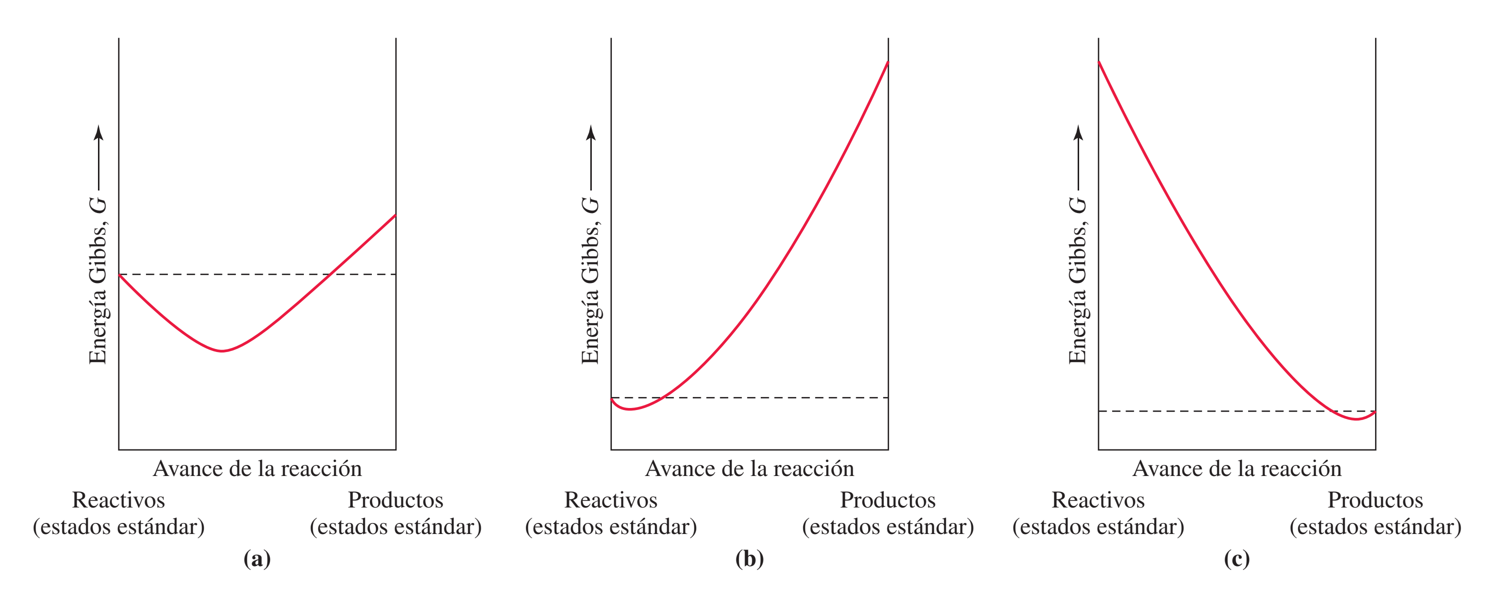
$$Br_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ BrCl(g)$$

108. Explique brevemente por qué
(a) el cambio de entropía en un sistema no siempre es un criterio adecuado para el cambio espontáneo; **(b)** $\Delta G°$ es bastante importante en el tratamiento del tema del cambio espontáneo, incluso aunque las condiciones utilizadas en una reacción con frecuencia son no estándar.

109. Un manual de datos incluye las entalpías de formación estándar siguientes a 298 K para el ciclopentano, $\Delta_f H°[C_5H_{10}(l)] = -105{,}9$ kJ/mol y $\Delta_f H°[C_5H_{10}(g)] = -77{,}2$ kJ/mol.
(a) Estime el punto de ebullición normal del ciclopentano.
(b) Estime $\Delta G°$ para la vaporización del ciclopentano a 298 K.
(c) Comente el significado del signo de $\Delta G°$ a 298 K.

110. Considere la reacción $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(l)$ a 298 K.
(a) La reacción directa ¿es endotérmica o exotérmica?
(b) ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ a 298 K?
(c) ¿Cuál es el valor de K a 298 K?
(d) La reacción ¿tiende a realizarse espontáneamente a temperaturas por encima de 298 K, por debajo de 298 K, ambas, o ninguna?

111. ¿Cuál de los diagramas siguientes representa una constante de equilibrio más próxima a 1?



112. A temperatura ambiente y presión atmosférica normal, la entropía del universo ¿es positiva, negativa o cero para la transición de dióxido de carbono sólido a líquido?

20

Electroquímica

Un autobús urbano con celdas de combustible hidrógeno-oxígeno. La utilización de estas celdas pueden reducir mucho la contaminación del aire en las ciudades. Uno de los principales temas de este capítulo es la transformación de la energía química en energía eléctrica.

CONTENIDO

Un automóvil convencional con motor de gasolina convierte la energía química en energía cinética (energía de movimiento) con una eficiencia del 25 por ciento. Un automóvil con motor eléctrico es tres veces más eficiente. Desgraciadamente, en los inicios del desarrollo de la tecnología de automóviles, los dispositivos para transformar energía química en electricidad no funcionaban con sus eficiencias intrínsecas. Este hecho, junto con la disponibilidad de gasolina de gran calidad a bajo costo, hizo que prevaleciese el automóvil con motor de combustión interna. Ahora que nos preocupan la disponibilidad de la energía a largo plazo y la contaminación atmósferica, existe un interés renovado en los automóviles y autobuses con motor eléctrico.

En este capítulo veremos cómo se pueden utilizar reacciones químicas para producir electricidad y cómo puede utilizarse la electricidad para producir reacciones químicas. Las aplicaciones prácticas de la electroquímica son innumerables, desde las baterías y las celdas de combustible como fuentes de energía eléctrica, hasta la obtención de productos químicos clave, el refino de metales y los métodos para controlar la corrosión. Sin embargo, son también importantes las implicaciones teóricas. Como la electricidad implica un flujo de carga eléctrica, el estudio de la relación entre química y electricidad nos permite pro-

fundizar más en las reacciones en las que se transfieren electrones, las *reacciones de oxidación-reducción*.

20.1 Potenciales de electrodo y su medida

Los criterios de espontaneidad desarrollados en el Capítulo 19 pueden aplicarse a reacciones de todo tipo: precipitación, ácido-base y oxidación-reducción (redox). Podemos diseñar un criterio adicional para las reacciones redox que resulta muy útil.

La Figura 20.1 muestra que tiene lugar una reacción redox entre Cu(s) y Ag^+(aq), pero no entre Cu(s) y Zn^{2+}(aq). Concretamente vemos que los iones plata sobre una superficie de cobre se reducen a átomos de plata, mientras que los iones cinc sobre una superficie de cobre *no* se reducen a átomos de cinc. Podemos decir que Ag^+ se reduce más fácilmente que Zn^{2+}. En esta sección introduciremos el *potencial de electrodo*, una propiedad relacionada con estas tendencias de reducción.

► A veces el término *electrodo* se utiliza para el conjunto completo de una semicelda.

En el estudio de la electroquímica se denomina **electrodo** a una pieza de metal, M. Un electrodo sumergido en una disolución que contiene iones del mismo metal, M^{n+}, se denomina **semicelda**. Entre los átomos metálicos del electrodo y los iones metálicos en disolución pueden darse dos tipos de interacciones (Figura 20.2).

1. Un ion metálico M^{n+} de la disolución puede chocar con el electrodo, tomar de él n electrones y convertirse en un átomo metálico M. *El ion se reduce*.
2. Un átomo metálico M de la superficie puede ceder n electrones al electrodo e incorporarse a la disolución como ion M^{n+}. *El átomo metálico se oxida*.

Se establece rápidamente un equilibrio entre el metal y la disolución, que podemos representar como

RECUERDE

que aunque M^{n+}(aq) y ne^- aparecen juntos en el lado derecho de esta expresión, solamente se incorpora a la disolución el ion M^{n+}. Los electrones permanecen en el electrodo, M(s). Nunca hay electrones libres en disolución acuosa.

$$M(s) \underset{\text{reducción}}{\overset{\text{oxidación}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(aq) + ne^- \quad \textbf{(20.1)}$$

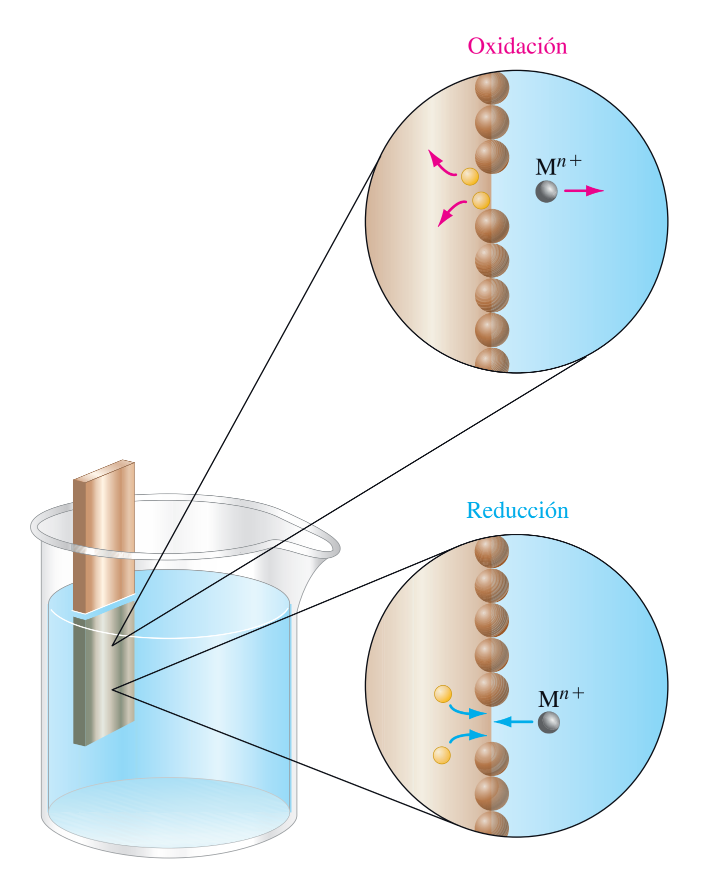
Los cambios que se producen en el electrodo o la disolución como consecuencia de este equilibrio son demasiado pequeños para poder ser medidos. Las medidas deben basarse en una combinación de *dos* semiceldas *distintas*. Concretamente, debemos medir la tendencia de los electrones a fluir desde el electrodo de una semicelda hasta el electrodo de la otra. Los electrodos se clasifican según tenga lugar en ellos la oxidación o la reducción. Si tiene lugar la oxidación el electrodo se denomina **ánodo** y si tiene lugar la reducción, **cátodo**.

► FIGURA 20.1
Comportamiento de Ag^+(aq) y Zn^{2+}(aq) en presencia de cobre
(a) Los iones plata son desplazados de la disolución incolora de $AgNO_3$ y se depositan como plata metálica. El cobre se incorpora a la disolución como el ion azul Cu^{2+}(aq).

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

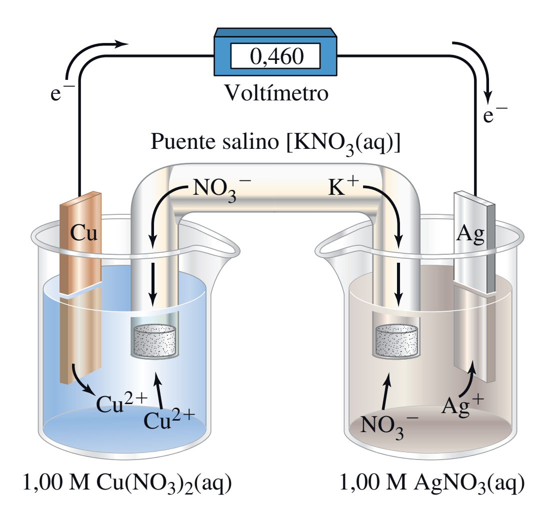
(b) El Cu(s) *no* desplaza al ion incoloro Zn^{2+} del $Zn(NO_3)_2$(aq).

$$Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$



◀ FIGURA 20.2
Semicelda electroquímica
La semicelda está formada por un electrodo metálico, M, sumergido parcialmente en una disolución acuosa de sus iones , M^{n+}. (No se muestran los aniones necesarios para mantener la neutralidad eléctrica de la disolución.) La situación ilustrada en la figura está limitada a los metales que no reaccionan con el agua.

La Figura 20.3 muestra una combinación de dos semiceldas, una con un electrodo de Cu en contacto con Cu^{2+}(aq) y la otra con un electrodo de Ag en contacto con Ag^{+}(aq). Los dos electrodos están unidos por un cable metálico y un dispositivo para medir la corriente, en este caso un *voltímetro*. Para completar el circuito eléctrico, las dos disoluciones deben estar conectadas eléctricamente. Sin embargo, no se puede usar un cable para esta conexión porque el transporte de carga en el seno de las disoluciones se realiza por migración de *iones*. El contacto entre las disoluciones puede ser mediante un tapón poro-



▲ FIGURA 20.3
Medida de la fuerza electromotriz de una célula electroquímica
Una celda electroquímica está formada por dos semiceldas cuyos electrodos se unen mediante un cable y cuyas disoluciones están en contacto mediante un puente salino. (Los extremos del puente salino están cerrados con un material poroso que permite que emigren los iones sin que fluya el líquido.) Los electrones fluyen del electrodo de Cu, donde tiene lugar la oxidación (ánodo), al electrodo de Ag, donde se produce la reducción (cátodo). Para medidas precisas debe extraerse de la célula una cantidad muy pequeña de corriente, ya sea utilizando un voltímetro especialmente diseñado o un dispositivo denominado potenciómetro.

◀ Los aniones emigran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

so o mediante una tercera disolución, introducida generalmente en un tubo en U denominado **puente salino**. La combinación de las dos semiceldas conectadas de modo adecuado se denomina **celda electroquímica**.

Consideremos los cambios que tienen lugar en la celda electroquímica de la Figura 20.3. Como indican las flechas, los átomos de Cu se incorporan a la disolución de $Cu(NO_3)_2$(aq) como iones Cu^{2+}, dejando electrones sobre el ánodo. Los electrones perdidos por los átomos de Cu pasan a través del cable y del voltímetro hacia el cátodo. En este electrodo los iones Ag^+ de $AgNO_3$(aq) adquieren electrones y se depositan como plata metálica. Simultáneamente, los aniones (NO_3^-) del puente salino se mueven hacia la semicelda del cobre y neutralizan la carga positiva debida al exceso de iones Cu^{2+}. Los cationes (K^+) se mueven hacia la semicelda de la plata y neutralizan la carga negativa debida al exceso de iones NO_3^-. Al producirse Cu^{2+} cada átomo de cobre pierde dos electrones, para producirse Ag(s), cada ion Ag^+ necesita un electrón. En consecuencia se producen dos átomos de plata por cada ion Cu^{2+} formado. La reacción global que tiene lugar al producir espontáneamente corriente eléctrica la celda electroquímica es

RECUERDE

que la reacción global que tiene lugar en la celda electroquímica coincide con la que ocurre al añadir Cu(s) directamente a Ag^+(aq), representada en la Figura 20.1a.

$$\begin{aligned}
&\textit{Oxidación:} && \mathrm{Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-} \\
&\textit{Reducción:} && \mathrm{2\,\{Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)\}} \\
&\textit{Global:} && \mathrm{Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)} \qquad \textbf{(20.2)}
\end{aligned}$$

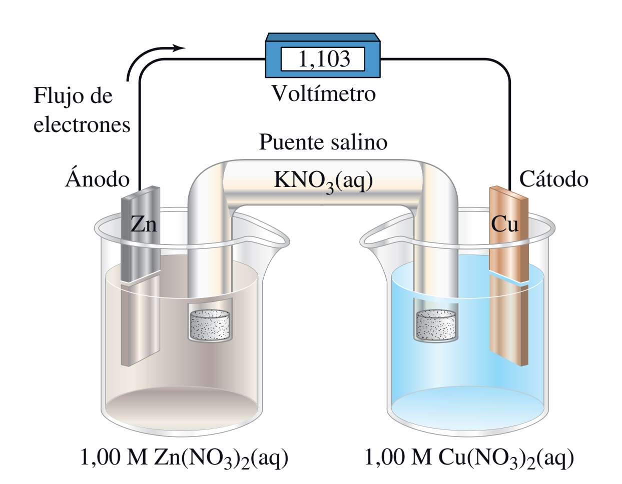
La lectura del voltímetro (0,460 V) tiene un significado. Es el **voltaje de la celda** o *diferencia de potencial* entre las dos semiceldas. La unidad del voltaje de la celda, el **voltio (V)**, es la energía por carga unidad. Es decir, una diferencia de potencial de un voltio indica una energía de un julio por cada culombio de carga que pasa por el circuito eléctrico: 1 V = 1 J/C. Se puede considerar que el voltaje o diferencia de potencial es lo que hace moverse los electrones, a mayor voltaje, mayor fuerza impulsora. Una situación análoga es el flujo de agua desde un nivel alto a otro más bajo. Cuanto mayor es la diferencia de niveles, mayor es la fuerza que impulsa el flujo de agua. El voltaje de una celda también se denomina **fuerza electromotriz (fem)** o **potencial de celda** y se representa como E_{cel}.

Volvamos ahora a la pregunta planteada por la Figura 20.1: ¿por qué *no* desplaza el cobre al Zn^{2+} de sus disoluciones? Si construimos una celda electroquímica consistente en una semicelda $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$ y una semicelda $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$, resulta que los electrones van *desde el Zn hacia el Cu*. La reacción espontánea en la celda electroquímica de la Figura 20.4 es

▶ Las representaciones tales como $Zn(s)/Zn^{2+}$ se llaman *pares* y se utilizan frecuentemente como abreviaturas de las semiceldas.

$$\begin{aligned}
&\textit{Oxidación:} && \mathrm{Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-} \\
&\textit{Reducción:} && \mathrm{Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)} \\
&\textit{Global:} && \mathrm{Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)} \qquad \textbf{(20.3)}
\end{aligned}$$

Como la reacción (20.3) es una reacción espontánea, el desplazamiento de Zn^{2+}(aq) por Cu(s), proceso *inverso* del (20.3), *no* tiene lugar espontáneamente. Esta es la observación que se hizo en la Figura 20.1. En la Sección 20.3 se ve cómo predecir el sentido de los procesos espontáneos en las reacciones de oxidación-reducción.



▶ FIGURA 20.4
La reacción $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ en una celda electroquímica

Esquemas de celdas y términos utilizados

Los dibujos de celdas electroquímicas, como los de las Figuras 20.3 y 20.4 resultan útiles pero frecuentemente se utiliza un esquema más simple. Un **esquema de una celda** muestra los componentes de una celda electroquímica de modo simbólico. Seguiremos el convenio generalmente utilizado para escribir el esquema de una celda.

- El ánodo, electrodo en el que tiene lugar la *oxidación*, se sitúa a la *izquierda* en el esquema.
- El cátodo, electrodo en el que tiene lugar la *reducción*, se sitúa a la *derecha* en el esquema.
- El límite entre dos fases (por ejemplo un electrodo y una disolución) se representa mediante una *sola línea vertical* (|).
- El límite entre los compartimentos de las semiceldas, frecuentemente un puente salino, se representa mediante una *doble línea vertical* (‖). Las especies en disolución acuosa se sitúan a ambos lados de la doble línea vertical y las especies distintas de la misma disolución se separan entre sí por una coma. Aunque la IUPAC recomienda representar el puente salino mediante la doble línea vertical, no todos los químicos siguen esta recomendación, que es la utilizada en este texto.

◀ Se han propuesto varias reglas nemotécnicas para las relaciones oxidación/ánodo y reducción/cátodo. Quizás la más sencilla sea que en la relación oxidación/ánodo ambos términos empiezan con una vocal: *o/a*, mientras que en la relación reducción/cátodo ambos términos empiezan por consonante: *r/c*.

El esquema de la celda de la Figura 20.4, en la que tiene lugar la reacción (20.3), se escribe como

$$\text{ánodo} \longrightarrow \underbrace{Zn(s)|Zn^{2+}(aq)}_{\text{semicélula (oxidación)}} \quad \underbrace{\|}_{\text{puente salino}} \quad \underbrace{Cu^{2+}(aq)|Cu(s)}_{\text{semicélula (reducción)}} \longleftarrow \text{cátodo} \qquad \underbrace{E_{cel} = 1{,}103\ V}_{\text{voltaje de la célula}} \tag{20.4}$$

Las celdas electroquímicas de las Figuras 20.3 y 20.4 producen electricidad como resultado de reacciones químicas espontáneas y se llaman **celdas voltaicas o galvánicas**. También se utiliza el término **pila**. En la Sección 20.7 se estudiarán las *celdas o cubas electrolíticas*, celdas electroquímicas en las que se utiliza electricidad para llevar a cabo una transformación química no espontánea.

RECUERDE

que los iones espectadores no se muestran en el esquema de la celda, pero están presentes. Son los que pasan a través del puente salino para mantener la neutralidad eléctrica.

EJEMPLO 20.1 Representación de una reacción redox por medio del esquema de una celda

El aluminio metálico desplaza al ion cinc(II) de su disoluciones acuosas.

(a) Escriba las semiecuaciones de oxidación y reducción y la ecuación global para esta reacción redox.

(b) Escriba un esquema de una celda voltaica en la que tenga lugar esta reacción.

Planteamiento

El término *desplaza* significa que el aluminio se incorpora a la disolución como $Al^{3+}(aq)$, forzando al $Zn^{2+}(aq)$ a abandonar la disolución como cinc metálico. El Al se oxida a Al^{3+} y el Zn^{2+} se reduce a Zn. Al combinar las semirreacciones para escribir la ecuación global debemos ajustar los coeficientes de manera que haya el *mismo número de electrones implicados en la oxidación y en la reducción*. (Este es el metodo de ajuste de ecuaciones redox llamado método de la semirreacción estudiado en la Sección 5.5.) El esquema de la celda se escribe con la semiecuación de reducción a la derecha.

Resolución

(a) Las dos semiecuaciones son:

$$\begin{aligned} &\textit{Oxidación:} & Al(s) &\longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \\ &\textit{Reducción:} & Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- &\longrightarrow Zn(s) \end{aligned}$$

Observando estas semiecuaciones se ve que el número de electrones que participan en la oxidación y en la reducción, son diferentes. Para escribir la ecuación global debemos ajustarlos para que coincidan el número de electrones implicados en la oxidación y en la reducción.

$$\begin{aligned} &\textit{Oxidación:} & 2\,\{Al(s) &\longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^-\} \\ &\textit{Reducción:} & 3\,\{Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- &\longrightarrow Zn(s)\} \\ &\textit{Global:} & 2\,Al(s) + 3\,Zn^{2+}(aq) &\longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Zn(s) \end{aligned}$$

(continúa)

(b) El Al(s) se oxida a Al^{3+}(aq) en la semicelda anódica (izquierda). El Zn^{2+}(aq) se reduce a Zn(s) en la semicelda catódica (derecha).

$$\mathrm{Al(s)|Al^{3+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)}$$

Conclusión

Cuando se ajustan ecuaciones redox, es importante asegurarse de que el número de electrones en la oxidación es igual al número de electrones en la reducción. Esto se consigue multiplicando la(s) semiecuación(es) entera(s) por el factor(es) apropiado(s).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la ecuación global para la reacción redox que tiene lugar en la pila voltaica: $\mathrm{Sc(s)|Sc^{3+}(aq)\|Ag^{+}(aq)|Ag(s)}$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Dibuje una pila voltaica en la que el ion plata en disolución sea desplazado por el aluminio metálico. Indique el cátodo, el ánodo y otras características de la celda. Muestre el sentido del flujo de electrones. Indique también el sentido del flujo de cationes y aniones a través del puente salino de KNO_3(aq). Escriba las ecuaciones para las semirreacciones que tienen lugar en ambos electrodos, escriba una ecuación ajustada para la reacción global y un esquema de la celda.

EJEMPLO 20.2 Deducción de la reacción redox a partir del esquema de la celda

El esquema de una celda electroquímica viene dado por:

$$\mathrm{Ni(s)|NiCl_2(aq)||Ce(ClO_4)_4(aq), Ce(ClO_4)_3(aq)|Pt(s)}$$

Escriba las semiecuaciones que ocurren en los electrodos y ajuste la reacción global de la celda.

Planteamiento

Cuando se observa el esquema de la celda, primero debemos identificar qué especies se oxidan y cuáles se reducen. A continuación se escriben las semiecuaciones ajustadas y finalmente, se combinan las semiecuaciones para obtener la reacción global. La novedad en este ejemplo, es el par Ce^{4+}/Ce^{3+}, donde en presencia de un electrodo inerte de platino, tiene lugar la reducción. De nuevo, cuando se ajustan las ecuaciones redox, es importante asegurarse de que el número de electrones en la oxidación es igual al número de electrones en la reducción.

Resolución

La reacción de reducción del cerio es:

$$\mathrm{Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)}$$

La reacción de oxidación del níquel es:

$$\mathrm{Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-}$$

El número de electrones en estas semiecuaciones de oxidación y de reducción es diferente. Para escribir la reacción global, el número de electrones involucrados en la oxidación y en la reducción debe ser igual.

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & \mathrm{Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-} \\ \textit{Reducción:} & \underline{\mathrm{2\,\{Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)\}}} \\ \textit{Global:} & \mathrm{Ni(s) + 2\,Ce^{4+}(aq) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,Ce^{3+}(aq)} \end{array}$$

Conclusión

Se puede apreciar la importancia de ajustar bien las semirreacciones con respecto a las cargas y a las masas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El esquema de una celda electroquímica viene dado por:

$$\mathrm{Sn(s)|SnCl_2(aq)||AgNO_3(aq)|Ag(s)}$$

Escriba las semiecuaciones que ocurren en los electrodos y ajuste la reacción global de la celda.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El esquema de una celda electroquímica viene dado por:

$$\mathrm{In(s)|In(ClO_4)_3(aq)||CdCl_2(aq)|Cd(s)}$$

Escriba las semiecuaciones que ocurren en los electrodos y ajuste la reacción global de la celda.

20.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la Figura 20.4, dibuje las flechas oportunas para indicar la dirección de la migración de los iones en la celda electroquímica.

20.2 Potenciales estándar de electrodo

◀ Este procedimiento es comparable al de establecer un origen arbitrario de la escala para las entalpías o energías Gibbs de formación estándar.

Las medidas de los voltajes de las celdas, es decir, de las *diferencias* de *potencial* entre los electrodos, son una de las determinaciones que pueden llevarse a cabo con mayor precisión. Sin embargo, no pueden establecerse con precisión los potenciales individuales de cada electrodo. Si se pudiesen hacer estas medidas, podríamos obtener voltajes de las celdas simplemente restando entre sí los potenciales de electrodo. Se puede llegar a este resultado si se elige *arbitrariamente* una determinada semicelda a la que asignamos un potencial de electrodo *cero*. Después se comparan otras semiceldas con la de referencia. La referencia universalmente aceptada es el electrodo estándar de hidrógeno.

El **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)** se representa en la Figura 20.5. El EEH implica un equilibrio entre iones H_3O^+ de una disolución con actividad unidad (es decir, $a_{H_3O^+} = 1$ y moléculas de H_2 en estado gaseoso a 1 bar de presión, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un determinado potencial sobre la superficie del metal, pero a este potencial se le asigna arbitrariamente un valor *cero*.

$$2\,H^+(a = 1) + 2\,e^- \xrightleftharpoons{\text{sobre Pt}} H_2(g, 1\,\text{bar}) \qquad E° = 0\ \text{voltio}\,(V) \qquad \textbf{(20.5)}$$

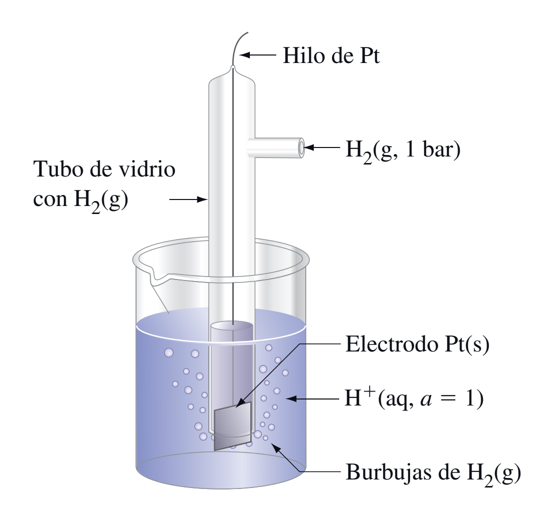
El esquema de esta semicelda es

$$\text{Pt}|H_2(g, 1\,\text{bar})|H^+(a = 1)$$

◀ En este capítulo, se utilizan las unidades de bar y atm casi indistintamente. La razón es que la mayor parte de las tabulaciones de valores de $E°$ se basan en la antigua presión de referencia, 1 atm. Afortunadamente, como la diferencia entre 1 bar y 1 atm es pequeña, también es pequeña la diferencia en los valores de $E°$ basados en la antigua y la nueva presión estándar.

Las dos líneas verticales significan que hay presentes tres fases: platino sólido, hidrógeno gaseoso e ion hidrógeno en disolución acuosa. Por simplicidad, habitualmente escribimos H^+ en vez de H_3O^+, suponemos que para $[H^+] = 1$ M hay aproximadamente actividad unidad ($a = 1$) y sustituimos la presión de 1 bar por 1 atm.

Por acuerdo internacional, un **potencial estándar de electrodo, *E*°**, mide la tendencia que tiene un electrodo a generar un proceso de *reducción*. En todos los casos las especies



▲ FIGURA 20.5
Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)
No se pueden construir electrodos con hidrógeno, que es un gas a temperatura ambiente. El electrodo estándar de hidrógeno está formado por una pieza de platino inmersa en una disolución 1 M en H^+(aq) y una corriente de hidrógeno que pasa sobre la superficie del platino. Este no reacciona pero proporciona una superficie para la reducción de H_3O^+(aq) a H_2(g) y la semirreacción de oxidación.

iónicas presentes en disolución acuosa tienen actividad unidad (aproximadamente 1 M) y los gases están a una presión de 1 bar (aproximadamente 1 atm). Cuando no se indica ninguna sustancia metálica, el potencial se establece sobre un electrodo metálico inerte como el platino.

Para resaltar que $E°$ se refiere a una reducción, escribiremos un par de reducción como subíndice de $E°$, como se muestra en la semirreacción (20.6). La sustancia que se reduce se escribe a la izquierda del signo (/) y el producto principal de la reducción a la derecha.

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = ? \tag{20.6}$$

Para determinar el valor de $E°$ de un electrodo estándar como el de la semirreacción (20.6), se le compara con el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). En esta comparación el EEH siempre es el electrodo de la *izquierda* en el esquema de la celda, el ánodo, y el electrodo a comparar es el electrodo de la *derecha*, el cátodo. En la pila voltaica indicada a continuación la medida de la diferencia de potencial es 0,340 V, con los electrones fluyendo del H_2 al electrodo de Cu.

$$\underset{\text{ánodo}}{Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(1\ M)}||\underset{\text{cátodo}}{Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)} \qquad E°_{cel} = 0{,}340\ V \tag{20.7}$$

Un **potencial estándar de una celda, $E°_{cel}$**, es la diferencia de potencial o voltaje de una celda formada por dos electrodos *estándar*. La *diferencia* se toma siempre del siguiente modo:

$$E°_{cel} = \underset{\text{(cátodo)}}{E°(\text{derecha})} - \underset{\text{(ánodo)}}{E°(\text{izquierda})}$$

Para el esquema de celda (20.7) se obtiene

$$E°_{cel} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{H^+/H_2} = 0{,}340\ V$$
$$= E°_{Cu^{2+}/Cu} - 0\ V = 0{,}340\ V$$
$$E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\ V$$

Así, para la semirreacción estándar de *reducción* se puede escribir

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}340\ V \tag{20.8}$$

La reacción global que tiene lugar en la pila voltaica del esquema (20.7) se puede representar como

$$H_2(g, 1\ atm) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2\ H^+(1\ M) + Cu(s) \qquad E°_{cel} = 0{,}340\ V \tag{20.9}$$

La reacción de celda (20.9) indica que el Cu^{2+} (1 M) se reduce más fácilmente que el H^+ (1 M).

Suponga que se reemplaza el electrodo de cobre estándar en el esquema de celda (20.7) por un electrodo estándar de cinc y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos estándar de hidrógeno y cinc utilizando las mismas conexiones al voltímetro que en (20.7). En este caso el voltaje resulta ser –0,763 V. El signo menos indica que los electrones fluyen en sentido *opuesto* al de (20.7), es decir, *desde* el electrodo de cinc *hacia* el electrodo de hidrógeno. El H^+(1 M) se reduce más fácilmente que el Zn^{2+} (1 M). Estos resultados se representan en el siguiente esquema de celda en el que el ánodo de cinc aparece a la *derecha*.

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(1\ M)||Zn^{2+}(1\ M)|Zn(s) \qquad E°_{cel} = -0{,}763\ V \tag{20.10}$$

Para obtener el potencial estándar de electrodo del par Zn^{2+}/Zn se puede escribir

$$E°_{cel} = E°(\text{derecha}) - E°(\text{izquierda})$$
$$= E°_{Zn^{2+}/Zn} - 0\ V = -0{,}763\ V$$
$$E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V$$

Por tanto, la semireacción de *reducción* estándar es

$$Zn^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V \tag{20.11}$$

En resumen, el potencial del electrodo estándar de hidrógeno se fija exactamente en 0 V. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una *mayor* tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2(g, 1 atm) tienen un potencial de electrodo estándar, $E°$, con valor *positivo*. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una *menor* tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2(g, 1 atm) tienen un potencial de reducción estándar, $E°$, con valor *negativo*. La Figura 20.6 muestra las comparaciones entre los electrodos estándar de cobre y cinc y el electrodo estándar de hidrógeno. La Tabla 20.1 muestra las semirreacciones de reducción y sus potenciales de electrodo estándar a 25 °C.

20.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Describa los cambios de masa que se puedan detectar en los electrodos de Pt, Cu y Zn, de la Figura 20.6, cuando pase la corriente a través de la celda electroquímica.

En este capítulo, utilizaremos los potenciales de reducción estándar con muchos fines distintos. Nuestro primer objetivo será calcular potenciales estándar de reacciones redox en una celda, es decir, valores de $E°_{cel}$, a partir de potenciales estándar de electrodo para las reacciones de las semiceldas, $E°$. El procedimiento a utilizar se ilustra a continuación para la reacción (20.3) y el esquema de celda (20.4). Observe que las tres primeras ecuaciones son maneras distintas de escribir la misma cosa, generalmente no escribiremos todas ellas.

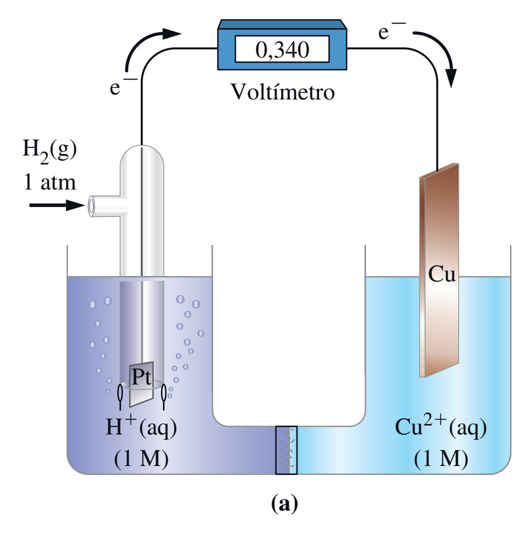
◀ *Véase* la reacción (20.3) en la página 866, y el diagrama (20.4) en la página 867.

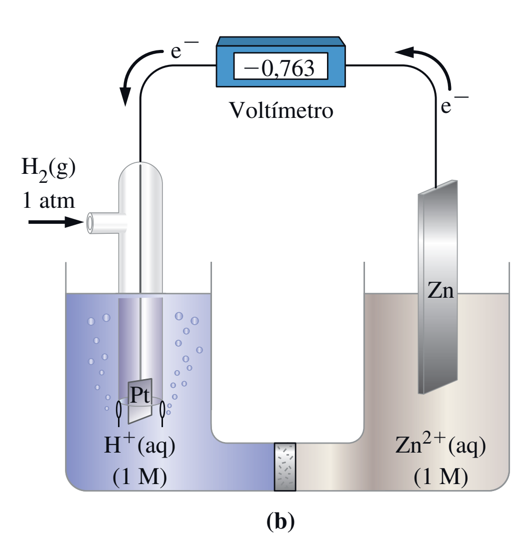
$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{derecha}) - E°(\text{izquierda}) \\ &= E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo}) \\ &= E°(\text{semicélula de reducción}) - E°(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= 0{,}340\ \text{V} - (-0{,}763\ \text{V}) = 1{,}103\ \text{V} \end{aligned}$$

RECUERDE

que los valores de $E°$ son para semirreacciones de reducción, independientemente de si ocurren en la semicelda de oxidación o de reducción.

En el Ejemplo 20.3 se predice $E°_{cel}$ para una nueva batería. En el Ejemplo 20.4 utilizamos un potencial de electrodo conocido y un valor medido de $E°_{cel}$ para determinar un $E°$ desconocido.





▲ FIGURA 20.6
Medida de potenciales estándar de electrodo
(a) El ánodo es un electrodo estándar de hidrógeno y el cátodo es de cobre. El contacto entre las dos semiceldas es a través de plato poroso, que permite el paso de los iones pero evitando la mezcla de las disoluciones. **(b)** Esta célula tiene las mismas conexiones que la del apartado (a), pero el cinc sustituye al cobre y el flujo de electrones tiene sentido opuesto al de (a), como indica el voltaje *negativo*. (El cinc es el ánodo.)

► En el Apéndice D se puede encontrar una relación más extensa de semirreacciones de reducción y sus potenciales.

► La situación de los *agentes oxidantes* y *reductores* es como sigue: los agentes más oxidantes (F_2, O_3, etc.) están en el lado *izquierdo* de las semirreacciones y en la parte *superior* de la tabla; los agentes oxidantes más débiles (Li^+, K^+, etc.) están en el lado *izquierdo,* en la parte *inferior* de la tabla; los agentes reductores más fuertes (Li, K, etc.) se encuentran en el lado *derecho*, en la parte *inferior* de la tabla; los agentes reductores más débiles (F^-, O_2, etc.) se encuentran en el lado *derecho*, en la parte *superior* de la tabla.

TABLE 20.1 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

Semirreacción de reducción	*E*°, V
Medio ácido	
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,866
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,455
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,229
$2\,IO_3^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1,20
$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,065
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0,535
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,14
$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,137
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,763
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,040
Medio básico	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	+1,246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0,890
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,401
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0,828

EJEMPLO 20.3 Combinación de valores de $E°$ para obtener $E°_{cel}$ de una reacción

La batería de cinc-cloro es un nuevo sistema de batería que está siendo estudiado para su posible utilización en vehículos eléctricos. La reacción global que produce electricidad en esta celda es $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow ZnCl_2(aq)$ ¿Cuál es el valor de $E°_{cel}$ de esta pila voltaica?

Planteamiento

Primero, identifiquemos las especies que se oxidan y que se reducen. Después obtenemos los potenciales de reducción estándar para el cátodo y para el ánodo, en la Tabla 20.1 o Apéndice D y calculamos E°_{cel}.

Resolución

El estado de oxidación del cinc pasa de 0 a +2, por tanto, el Zn(s) se oxida; consecuentemente, el $Cl_2(g)$ se reduce. Las dos semirreacciones se indican a continuación y combinadas, dan lugar a reacción global (20.12).

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) \\ \hline \textit{Global:} & Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \end{array} \qquad \textbf{(20.12)}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= 1{,}358\ V - (-0{,}763\ V) = 2{,}121\ V \end{aligned}$$

Conclusión

Una vez identificadas las sustancias oxidadas y reducidas, se puede establecer E°_{cel}.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el valor de E°_{cel} para la reacción en la que el $Cl_2(g)$ oxida al $Fe^{2+}(aq)$ a $Fe^{3+}(aq)$?

$$2\,Fe^{2+}(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{cel} = \ ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice los datos de la Tabla 20.1 para determinar E°_{cel} de la reacción redox en la que el $MnO_4^-(aq)$ oxida el $Fe^{2+}(aq)$ a $Fe^{3+}(aq)$ en medio ácido.

EJEMPLO 20.4 Determinación de E° a partir de una medida de E°_{cel}

El cadmio se encuentra en pequeñas cantidades acompañando al cinc. Al contrario que el cinc, que en pequeñas cantidades es un elemento esencial para la vida, el cadmio es un veneno para el medio ambiente. Para determinar las concentraciones de iones cadmio por medidas de propiedades eléctricas, se necesita el potencial de reducción estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd. Se mide el voltaje de la siguiente celda voltaica:

$$Cd(s)|Cd^{2+}(1\ M)||Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}743\ V$$

¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd?

Planteamiento

Conocemos el potencial de una semicelda y E°_{cel} para la reacción redox global. Podemos obtener el potencial de electrodo estándar desconocido, $E^\circ_{Cd^{2+}/Cd}$.

Resolución

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{derecha}) - E^\circ(\text{izquierda}) \\ 0{,}743\ V &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} \\ &= 0{,}340\ V - E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} \\ E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} &= 0{,}340\ V - 0{,}743\ V = -0{,}403\ V \end{aligned}$$

Conclusión

Según la Tabla 20.1, el Cd(s) es más reductor que el Sn(s), pero menos que el Fe(s). El $Cd^{2+}(aq)$ es menos oxidante que el $Sn^{2+}(aq)$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En medio ácido, el ion dicromato oxida al ácido oxálico, $H_2C_2O_4(aq)$, a $CO_2(g)$, en una reacción con $E^\circ_{cel} = 1{,}81$ V.

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3\,H_2C_2O_4(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O + 6\,CO_2(g)$$

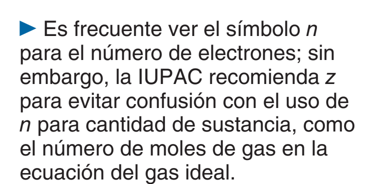
Utilice el valor de E°_{cel} de esta reacción, junto con los datos necesarios de la Tabla 20.1, para determinar E° del electrodo $CO_2(g)/H_2C_2O_4(aq)$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: En medio ácido, el $O_2(g)$ oxida al $Cr^{2+}(aq)$ a $Cr^{3+}(aq)$. El $O_2(g)$ se reduce a $H_2O(l)$. El valor de E°_{cel} para la reacción resulta ser 1,653 V. ¿Cuál es el potencial estándar de electrodo del par Cr^{3+}/Cr^{2+}?

20.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuáles son las condiciones de estado estándar de los reactivos y productos en la reacción de semicelda: $ClO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 7\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,Cl_2(g) + 4\,H_2O(l)$?

20.3 E_{cel}, ΔG y K


► Es frecuente ver el símbolo *n* para el número de electrones; sin embargo, la IUPAC recomienda *z* para evitar confusión con el uso de *n* para cantidad de sustancia, como el número de moles de gas en la ecuación del gas ideal.

Cuando una reacción transcurre en una pila voltaica, la celda realiza un trabajo denominado trabajo eléctrico. Piense en él como un trabajo de movimiento de cargas eléctricas. El trabajo total realizado es el producto de tres términos: (a) E_{cel}; (b) z , el número de electrones transferidos entre los electrodos y (c) la carga eléctrica por mol de electrones, denominada **constante de Faraday (*F*)**. La constante de Faraday es igual a 96 485 culombios por mol de electrones (96 485 C/mol). Como el producto voltio × culombio = julio, la unidad de w_{elec} es julios (J).

$$w_{elec} = zFE_{cel} \qquad \textbf{(20.13)}$$

La expresión (20.13) se aplica solamente si la celda opera reversiblemente.* El último párrafo de la Sección 19.4 describe la cantidad de energía disponible (trabajo) que puede obtenerse de un proceso, como igual a $-\Delta G$. Entonces,

$$\Delta G = -zFE_{cel} \qquad \textbf{(20.14)}$$

En el caso especial de estar reactivos y productos en sus estados estándar,

$$\Delta G° = -zFE°_{cel} \qquad \textbf{(20.15)}$$

Llegado este punto, hay que aclarar algunas unidades y definiciones. El símbolo z en las Ecuaciones (20.14) y (20.15) se denomina *número de electrones* de la reacción electroquímica, y en ocasiones, *número de carga*. El número de electrones no tiene unidades, esto es, es un simple coeficiente. Para cualquier reacción de celda, se puede escribir la reacción con un número de carga de uno o de dos. Así, la reacción del electrodo de hidrógeno se puede escribir:

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \quad \text{or} \quad H^+(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

▲ **Michael Faraday (1791-1867)**
Faraday fué ayudante de Humphry Davy y suele llamársele «el descubrimiento más importante de Davy». Entre sus muchas contribuciones a la física y la química, se encuentra el estudio sistemático de la electrólisis.

Pero al considerar la reacción global de la celda, hay que ajustar los electrones. Así en la celda

$$Pt(s)|H_2(g)|H^+(aq, 1\,M)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$$

las semirreacciones se escriben como:

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \quad \text{and} \quad 2\,e^- + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s)$$

En donde el número de electrones es dos, y la reacción global es:

$$H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + Cu(s)$$

El potencial de reducción estándar de esta reacción es:

$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{derecha}) - E°(\text{izquierda}) \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu} - 0\,V = 0{,}340\,V \end{aligned}$$

La energía Gibbs estándar viene dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G°_{rxn} &= -zFE°_{cell} = 2 \times \frac{96485\,C}{mol} \times 0{,}340\,V \\ &= -6{,}5610 \times 10^4\,J\,mol^{-1} = -65{,}6\,kJ\,mol^{-1} \end{aligned}$$

*El significado de un proceso *reversible* se ilustró en la Figura 7.12. La operación reversible de una pila voltaica requiere que la corriente eléctrica de la celda se obtenga muy lentamente.

Esto es, se generan 65,6 kJ de energía cuando se reduce 1 mol de iones Cu^{2+}, o cuando se producen 2 mol de H^+. El proceso viene acompañado por el paso de 2 mol de electrones por el circuito externo. También se podrían haber escrito las reacciones como:

$$\textit{Oxidación:} \quad \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow H^+(aq) + e^-$$

$$\textit{Reducción:} \quad \frac{1}{2}Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cu(s)$$

$$\textit{Reacción Global:} \quad \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cu^{2+}(aq) \longrightarrow \frac{1}{2}Cu(s) + H^+(aq)$$

Esta reacción se representa por el mismo diagrama de celda dado anteriormente, pero el número de electrones es uno; por consiguiente, la energía Gibbs es la mitad de la anterior, aunque el valor de E°_{cel} es el mismo. Este resultado ratifica que el potencial de reducción estándar es una propiedad intensiva, mientras que la energía Gibbs es una propiedad extensiva. Por último, la reacción nos dice que cuando solo se reducen 0,5 mol de Cu^{2+}, se generan 32,8 kJ de energía y un mol de electrones pasa del ánodo al cátodo.

Lo que más nos interesa no es calcular el trabajo, sino utilizar la expresión (20.15) como medio de evaluar variaciones de energía Gibbs a partir de medidas de potenciales de celda, como se ilustra en el Ejemplo 20.5.

EJEMPLO 20.5 Determinación de una variación de energía Gibbs a partir de un potencial de celda

Utilice datos de E° para determinar ΔG° de la reacción

$$Zn(s) + Cl_2(g, 1\ atm) \longrightarrow ZnCl_2(aq, 1\ M)$$

Resolución

Esta es la reacción global (20.12) que tiene lugar en la celda voltaica descrita en el Ejemplo 20.3. En este tipo de problemas, necesitamos generalmente separar la ecuación global en dos semiecuaciones. Esto nos permite determinar el valor de E°_{cel} y el número de electrones (z) implicados en la reacción global de la celda. En el Ejemplo 20.3 puede verse que $E^\circ_{cel} = 2{,}121$ V y $z = 2$. Ahora podemos utilizar la Ecuación (20.15):

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ_{cel} = -\left(2 \times \frac{96{,}485\ C}{1\ mol\ e^-} \times 2{,}121\ V\right)$$

$$= -4{,}093 \times 10^5\ J = -409{,}3\ kJ\ mol^{-1}$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice datos de potenciales de electrodo para determinar ΔG° de la reacción

$$2\ Al(s) + 3\ Br_2(l) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(aq, 1\ M) + 6\ Br^-(aq, 1\ M) \qquad \Delta G^\circ = ?$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: La celda de combustible hidrógeno-oxígeno es una celda voltaica con una reacción global $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$. Calcule E°_{cel} para esta reacción. [*Sugerencia:* utilice datos termodinámicos del Apéndice D (Tabla D.2).]

Combinación de las semirreacciones de reducción

No solamente se puede utilizar la Ecuación (20.15) para determinar ΔG° a partir de E°_{cel} como en el Ejemplo 20.5, sino que se puede invertir el cálculo y determinar el valor de E°_{cel} a partir de ΔG°. Además se puede aplicar la Ecuación (20.15) a las reacciones y potenciales de las semiceldas, es decir, a los potenciales estándar de electrodo, E°. Esto es lo que se debe hacer, por ejemplo, para determinar E° de la semirreacción

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Fe(s)$$

Los únicos datos sobre el Fe(s) y sus iones que aparecen en la Tabla 20.1 y en el Apéndice D son:

$$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Fe(s),\ E^\circ = -0{,}440\ V \quad y \quad Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq),\ E^\circ = 0{,}771\ V$$

La semiecuación que se busca es simplemente la suma de estas dos semiecuaciones, pero el valor deseado de $E°$ *no* es la suma de −0,440 V y 0,771 V. Lo que se *puede* sumar son los valores de $\Delta G°$ para las dos semirreacciones conocidas.

RECUERDE

que la variación de energía Gibbs es una función de estado y por tanto, los valores de ΔG pueden combinarse para obtener variaciones de energía Gibbs de otras reacciones.

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s); \qquad \Delta G° = -2 \times F \times (-0{,}440\ V)$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq); \qquad \Delta G° = -1 \times F \times (0{,}771\ V)$$
$$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s); \qquad \Delta G° = (0{,}880F)\ V - (0{,}771F)\ V = (0{,}109F)\ V$$

Ahora, para obtener $E°_{Fe^{3+}/Fe}$ puede utilizarse la Ecuación (20.15) y despejar $E°_{Fe^{3+}/Fe}$.

$$\Delta G° = -zFE°_{Fe^{3+}/Fe} = -3FE°_{Fe^{3+}/Fe} = (0{,}109F)\ V$$
$$E°_{Fe^{3+}/Fe} = (-0{,}109F/3F)\ V = -0{,}0363\ V$$

20.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué relación hay entre el procedimiento para obtener $E°_{cel}$ combinando dos valores de $E°$ y la obtención de un valor desconocido de $E°$ combinando dos valores de $E°$?

Acabamos de ver que se puede obtener un valor desconocido de $E°$ a partir de dos valores conocidos de esta magnitud por medio de la expresión $\Delta G° = -zFE°$. Como se muestra a continuación para una reacción de desplazamiento hipotética, se puede calcular de modo similar un valor desconocido de $E°_{cel}$ por medio de la expresión $\Delta G° = -zFE°_{cel}$. (Observe que para la semirreacción de oxidación, $\Delta G°_{ox}$ es simplemente el valor opuesto del correspondiente a la semirreacción inversa, $\Delta G°_{red}$.)

Reducción: $M^{z+}(aq) + z\,e^- \longrightarrow M(s) \qquad \Delta G°_{red} = -zFE°_{M^{2+}/M}$

Oxidación: $N(s) \longrightarrow N^{z+}(aq) + z\,e^-$

$$\Delta G°_{ox} = -(\Delta G°_{red}) = -(-zFE°_{N^{2+}/N}) = zFE°_{N^{2+}/N}$$

Global: $M^{z+}(aq) + N(s) \longrightarrow M(s) + N^{z+}(aq)$

$$\Delta G° = \Delta G°_{red} + \Delta G°_{ox} = -zFE°_{cell} = -zFE°_{M^{2+}/M} + zFE°_{N^{2+}/N}$$

Dividiendo esta ecuación por $-zF$, se obtiene la expresión familiar de $E°_{cel}$ como diferencia de dos potenciales de electrodo.

$$E°_{cel} = E°_{M^{z+}/M} - E°_{N^{z+}/N}$$

Se puede evitar este cálculo basado en valores de $\Delta G°$ y utilizar directamente la expresión

$$E°_{cel} = E°(\text{reducción}) - E°(\text{oxidación})$$

porque el término $-zF$ siempre se simplifica, es decir, z, el número de electrones, tiene que ser el mismo en las semirreacciones de reducción y oxidación y en la reacción global. En cambio cuando se obtiene un valor desconocido de $E°$ a partir de valores conocidos de esta magnitud, el valor de z no tiene por qué coincidir y, por ello, se deben utilizar las expresiones de $\Delta G°$.

Procesos espontáneos en las reacciones de oxidación-reducción

Nuestro principal criterio para la espontaneidad de un proceso es que $\Delta G < 0$. Según la Ecuación (20.14), las ecuaciones redox tienen la propiedad de ser $E_{cel} > 0$ si $\Delta G < 0$. Es decir, E_{cel} debe ser *positivo* para que ΔG sea negativo. Predecir el sentido de un proceso espontáneo en una reacción redox es un asunto relativamente sencillo si utilizamos las siguientes ideas:

- Si E_{cel} es *positivo*, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido *directo* para las condiciones indicadas. Si E_{cel} es *negativo*, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido *inverso* para las condiciones indicadas. Si $E_{cel} = 0$, la reacción está en equilibrio para las condiciones indicadas.
- Si se *invierte* la reacción de una celda, E_{cel} cambia su signo.

EJEMPLO 20.6 Aplicación del criterio de espontaneidad de un proceso a una reacción redox

¿Desplazará el aluminio metálico a los iones Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas? Es decir, establezca si tiene lugar una reacción espontánea en sentido directo para la siguiente reacción:

$$2\,\text{Al(s)} + 3\,\text{Cu}^{2+}(1\,\text{M}) \longrightarrow 3\,\text{Cu(s)} + 2\,\text{Al}^{3+}(1\,\text{M})$$

Planteamiento

Necesitamos identificar la especie reducida en la reacción escrita. Después calcularemos $E°_{cel}$. Si $E°_{cel}$ es positivo, la reacción será espontánea.

Resolución

El diagrama de la celda correspondiente a la reacción es: $\text{Al(s)}|\text{Al}^{3+}\text{(aq)}\|\text{Cu}^{2+}\text{(aq)}|\text{Cu(s)}$ y $E°_{cel}$ es:

$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo}) \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Al^{3+}/Al} \\ &= 0{,}340\ \text{V} - (-1{,}676\ \text{V}) = 2{,}016\ \text{V} \end{aligned}$$

Como $E°_{cel}$ es positivo, el sentido espontáneo es el de la reacción directa. El Al(s) desplazará al Cu^{2+} de las disoluciones acuosas en condiciones estándar.

Conclusión

El valor positivo de $E°_{cel}$ significa que la variación de energía Gibbs de la reacción es negativa; por consiguiente, la reacción escrita es espontánea. Recuerde que tanto $E°$ como $E°_{cel}$ son propiedades *intensivas*, que no dependen de la cantidad de materia puesta en juego, lo que significa que sus valores no dependen de la elección de coeficientes realizada para ajustar la ecuación de la reacción de la celda. Podríamos haber escrito:

$$\text{Al(s)} + \frac{3}{2}\text{Cu}^{2+}(1\,\text{M}) \longrightarrow \frac{3}{2}\text{Cu(s)} + \text{Al}^{3+}(1\,\text{M})\ \text{o}$$

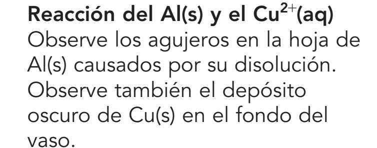
$$\frac{2}{3}\text{Al(s)} + \text{Cu}^{2+}(1\,\text{M}) \longrightarrow \text{Cu(s)} + \frac{2}{3}\text{Al}^{3+}(1\,\text{M})$$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique un ion metálico que sea desplazado de sus disoluciones acuosas por el Cu(s) y determine $E°_{cel}$ para la reacción.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Cuando se añade sodio metálico al agua del mar que tiene $[Mg^{2+}] = 0{,}0512$ M, no se obtiene magnesio metálico. Según los valores de $E°$, ¿debería tener lugar esta reacción de desplazamiento? ¿Qué reacción tiene lugar?

En el caso especial de reactivos y productos en sus estados estándar, trabajaremos con los valores de $\Delta G°$ y $E°_{cel}$, como se ilustra en los Ejemplos 20.6 y 20.7.

Aunque en el Ejemplo 20.6 utilizamos potenciales de electrodo y el voltaje de una celda para predecir una reacción espontánea, no es necesario que la reacción se lleve a cabo en una celda voltaica. Es importante recordar esto. Así, como se muestra en la Figura 20.7, el Cu^{2+} será desplazado de sus disoluciones acuosas simplemente añadiendo aluminio metálico. Otro punto a destacar ilustrado en el Ejemplo 20.7 es que frecuentemente podemos dar respuestas cualitativas a preguntas referentes a reacciones redox sin necesidad de llevar a cabo un cálculo completo de $E°_{cel}$.



▲ FIGURA 20.7
Reacción del Al(s) y el Cu^{2+}(aq)
Observe los agujeros en la hoja de Al(s) causados por su disolución. Observe también el depósito oscuro de Cu(s) en el fondo del vaso.

Comportamiento de los metales frente a los ácidos

Al estudiar las reacciones redox en el Capítulo 5 se hizo notar que la mayor parte de los metales reaccionan con los ácidos como el HCl, pero unos pocos no lo hacen. Ahora estamos en condiciones de explicar esta observación. Cuando un metal, M, reacciona con un ácido como el HCl, el metal se oxida al ion metálico, como el M^{2+}. La reducción implica que el H^+ se reduzca a H_2(g). Podemos expresar estas ideas como

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & \text{M(s)} \longrightarrow \text{M}^{2+}\text{(aq)} + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & 2\,\text{H}^+\text{(aq)} + 2\,e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} \\ \hline \textit{Global:} & \text{M(s)} + 2\,\text{H}^+\text{(aq)} \longrightarrow \text{M}^{2+}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)} \end{array}$$

$$E°_{cel} = E°_{H^+/H_2} - E°_{M^{2+}/M} = 0\ \text{V} - E°_{M^{2+}/M} = -E°_{M^{2+}/M}$$

EJEMPLO 20.7 Predicciones cualitativas a partir de datos de potenciales de electrodo

Las sales peroxodisulfato como el $Na_2S_2O_8$ son agentes oxidantes utilizadas para blanquear. Los dicromatos como el $K_2Cr_2O_7$ se han utilizado en el laboratorio como agentes oxidantes. ¿Cuál será mejor oxidante en medio ácido y condiciones estándar, el $S_2O_8^{2-}$ o el $Cr_2O_7^{2-}$?

Planteamiento

En una reacción redox el agente oxidante se reduce. Cuanto mayor sea la tendencia a esta reducción, mejor será el agente oxidante. A su vez, la tendencia a la reducción se mide por el valor de $E°$.

Resolución

Como el valor de $E°$ para la reducción de $S_2O_8^{2-}$(aq) a SO_4^{2-}(aq) (2,01 V) es mayor que el de la reducción de $Cr_2O_7^{2-}$(aq) a Cr^{3+}(aq) (1,33 V), el mejor agente oxidante será el $S_2O_8^{2-}$(aq).

Conclusión

Los potenciales de reducción estándar permiten establecer cualitativamente la espontaneidad de una reacción redox.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un procedimiento barato de producir peroxodisulfatos consistiría en pasar O_2(g) a través de una disolución ácida conteniendo iones sulfato. ¿Es factible este método en condiciones estándar? [*Sugerencia:* ¿cuál sería la semirreacción de reducción?]

EJEMPLO PRÁCTICO B: Considere las siguientes observaciones: (1) Las disoluciones acuosas de Sn^{2+} son difíciles de conservar porque el oxígeno atmosférico oxida fácilmente el Sn^{2+} a Sn^{4+}. (2) Una manera de conservar las disoluciones de Sn^{2+}(aq) consiste en añadir un poco de estaño metálico. *Sin hacer cálculos detallados* explique estas dos afirmaciones utilizando datos de $E°$.

Los metales con potenciales de electrodo estándar *negativos* dan valores *positivos* de $E°_{cel}$ en la expresión anterior. Estos metales desplazarán al H_2(g) de sus disoluciones ácidas. Así que todos los metales que aparecen *por debajo* del hidrógeno en la Tabla 20.1 (desde el Pb hasta el Li) deben reaccionar con ácidos.

En los ácidos como el HCl, HBr y HI el agente oxidante es el H^+ (es decir, H_3O^+). Algunos metales que no reaccionan con el HCl sí lo hacen con ácidos conteniendo un *anión* que sea mejor agente oxidante que H^+. El ion nitrato es un buen agente oxidante en disolución ácida y la plata metálica que no reacciona con HCl(aq), lo hace fácilmente con el ácido nítrico, HNO_3(aq).

$$3\,Ag(s) + NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Ag^+(aq) + NO(g) + 2\,H_2O \qquad E°_{cel} = 0{,}156\ V$$

► Observe que toda celda electroquímica, si se deja el circuito cerrado, se agotará cuando la reacción sea completa. Esto significa que el potencial de la celda caerá al valor cero. En el Capítulo 19 se establece la relación entre la energía Gibbs y el equilibrio, de forma similar.

Relación entre $E°_{cel}$ y K

La Ecuación (20.15) relaciona $\Delta G°$ y $E°_{cel}$. En el Capítulo 19 vimos una relación entre $\Delta G°$ y K, Ecuación (19.12). Por tanto, las tres magnitudes se relacionan entre sí de la siguiente manera:

$$\Delta G° = -RT \ln K = -zFE°_{cel}$$

y por consiguiente,

$$E°_{cel} = \frac{RT}{zF} \ln K \qquad \textbf{(20.16)}$$

► La Ecuación 20.16 conduce a un resultado esperado: las reacciones con constantes de equilibrio mayores que uno, tienen potenciales de celda estándar positivos.

En la Ecuación (20.16), R tiene un valor de 8,3145 J mol^{-1} K^{-1} y z representa el número de electrones implicados en la reacción. Entonces si se especifica una temperatura de 25 °C = 298,15 K (temperatura a la que generalmente se determinan los potenciales de electrodo) podemos reemplazar la combinación de términos «RT/F» en la Ecuación (20.16) por una sola constante. Esta constante adopta el valor 0,025693 J/C = 0,025693 V.

$$E°_{cel} = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{8{,}3145\ J\ \cancel{mol^{-1}}\ \cancel{K^{-1}} \times 298{,}15\ \cancel{K}}{z \times 96485\ C\ \cancel{mol^{-1}}} \ln K$$

$$E^\circ_{cel} = \frac{0{,}025693\ \text{V}}{z} \ln K \qquad \textbf{(20.17)}$$

En el Ejemplo 20.8 se ilustra la relación entre E°_{cel} y K. La Figura 20.8 resume las relaciones importantes de termodinámica, equilibrio y electroquímica.

EJEMPLO 20.8 Relación entre E°_{cel} y K para una reacción redox

¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K para la reacción entre el cobre metálico y los iones hierro(III) en disolución acuosa a 25 °C?

$$Cu(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) \qquad K = ?$$

Planteamiento

Primero identifique el reactivo que se oxida y el que se reduce. Después, utilice datos de la Tabla 20.1 para determinar los potenciales estándar de reducción y el potencial de la celda. Por último, utilice la Ecuación (20.17) para obtener K a partir de E°_{cel}.

Resolución

Con ayuda de la Tabla 20.1 se determina E°_{cel}

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación}) = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$= 0{,}771\ \text{V} - 0{,}340\ \text{V} = 0{,}431\ \text{V}$$

El número de cargas (z) para la reacción de la celda es 2.

$$E^\circ_{cel} = 0{,}431\ \text{V} = \frac{0{,}02569\ \text{V}}{2} \ln K$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0{,}431\ \cancel{\text{V}}}{0{,}02569\ \cancel{\text{V}}} = 33{,}6$$

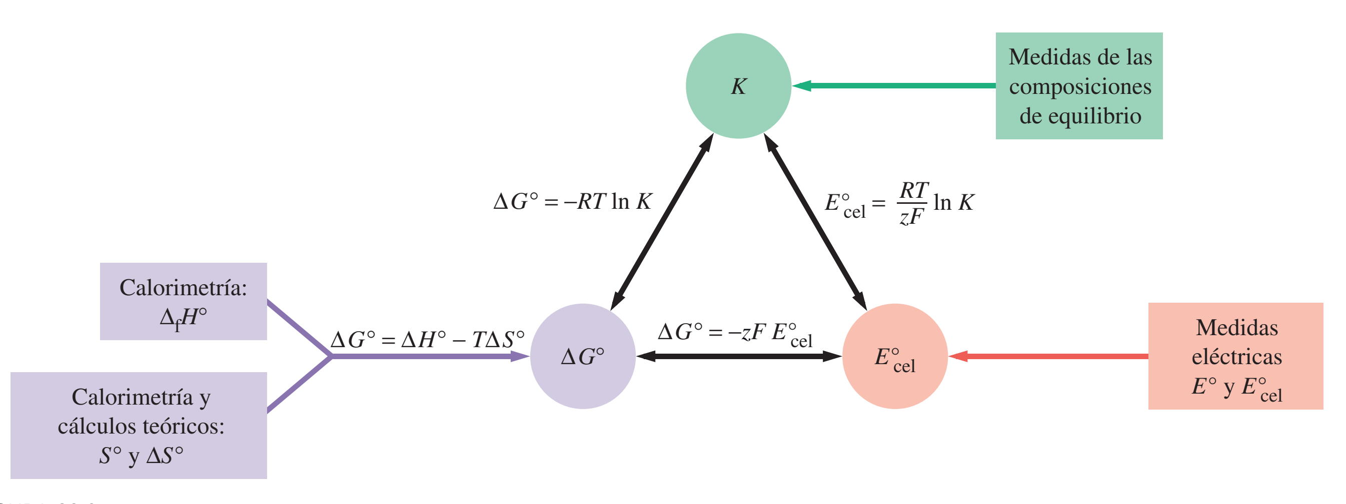
$$K = e^{33{,}6} = 4 \times 10^{14}$$

Conclusión

El valor positivo del potencial de la celda significa que la constante de equilibrio es mayor que uno. El valor es muy grande, por lo que puede esperarse que la reacción transcurra completamente.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Es de esperar que el Al(s) desplace por completo al Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas? (*Sugerencia*: base su respuesta en el valor de K para la reacción de desplazamiento. El valor de E°_{cel} para esta reacción se obtuvo en el Ejemplo 20.6.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Es de esperar que la reacción entre el Sn(s) y el Pb^{2+}(aq) transcurra por completo? Razone su respuesta.

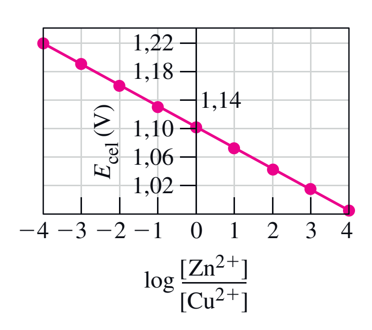


▲ FIGURA 20.8
Resumen de las relaciones electroquímicas, termodinámicas y de equilibrio más importantes

20.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Comparando dos reacciones de celda con reactivos y productos en su estado estándar, se encuentra que una tiene un valor negativo de E°_{cel} y la otra tiene un valor positivo. ¿Cuál de ellas evolucionará hacia la formación de más productos para establecer el equilibrio? ¿Qué reacción global tendrá lugar en el otro caso? Si es así, ¿cómo serán las concentraciones de equilibrio comparadas con las concentraciones iniciales?

20.4 E_{cel} en función de las concentraciones



▲ FIGURA 20.9
Variación de E_{cel} con las concentraciones de los iones
La reacción de la célula es $Zn(s) + Cu^{2+}(AQ) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ y tiene un $E^\circ_{cel} = 1{,}103$ V.

Cuando combinamos potenciales estándar de electrodo obtenemos un valor estándar de E°_{cel} como $E^\circ_{cel} = 1{,}103$ V para la pila voltaica de la Figura 20.4. Sin embargo, para la siguiente reacción de una celda en condiciones *no estándar*, el valor medido de E_{cel} no es 1,103 V.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(2{,}0\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\ M) + Cu(s) \qquad E_{cel} = 1{,}142\ V$$

Las medidas experimentales de potenciales de celda se hacen frecuentemente en condiciones no estándar y estas medidas tienen gran importancia, especialmente para llevar a cabo análisis químicos.

Basándonos en el principio de Le Châtelier podemos predecir que si se *aumenta* la concentración de un reactivo (Cu^{2+}) mientras que se *disminuye* la concentración de un producto (Zn^{2+}) se favorece la reacción directa. El Zn(s) desplazaría al Cu^{2+}(aq) incluso con más facilidad que en las condiciones de estado estándar y $E_{cel} > 1{,}103$ V. Se encuentra que *E*cel varía linealmente con log ($[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$), como se muestra en la Figura 20.9.

No es difícil establecer una relación entre el potencial de la celda, E_{cel}, y las concentraciones de reactivos y productos. Podemos tomar la Ecuación (19.11) del Capítulo 19,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Tanto ΔG como ΔG° pueden sustituirse por $-zFE_{cel}$ y $-zFE^\circ_{cel}$, respectivamente.

$$-zFE_{cel} = -zFE^\circ_{cel} + RT \ln Q$$

Ahora, dividiendo por $-zF$ se obtiene

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

▲ **Walther Nernst (1864-1941)**
Nerst tenía solo 25 años cuando formuló su ecuación relacionando los voltajes de las celdas y las concentraciones. Se le atribuye también haber propuesto el concepto de producto de solubilidad ese mismo año. En 1906 enunció su «teorema del calor», que ahora conocemos como tercer principio de la termodinámica.

Esta ecuación fue propuesta por primera vez por Walther Nernst en 1889 y suele ser utilizada por los químicos analíticos en la forma en que Nernst la formuló. Se puede obtener la **ecuación de Nernst** pasando de logaritmos neperianos a decimales ($\ln Q = 2{,}3026 \log Q$).

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{2{,}3026\ RT}{zF} \log Q$$

Si se toma una temperatura de 298,15 K y se sustituye el término RT/F por 0,025693 V, como se hizo al obtener la Ecuación (20.17) se encuentra que el término 2,3026 $RT/F = 2{,}3026 \times 0{,}025693$ V $= 0{,}059161$ V, generalmente redondeado a 0,0592 V. La forma final de la ecuación de Nernst es

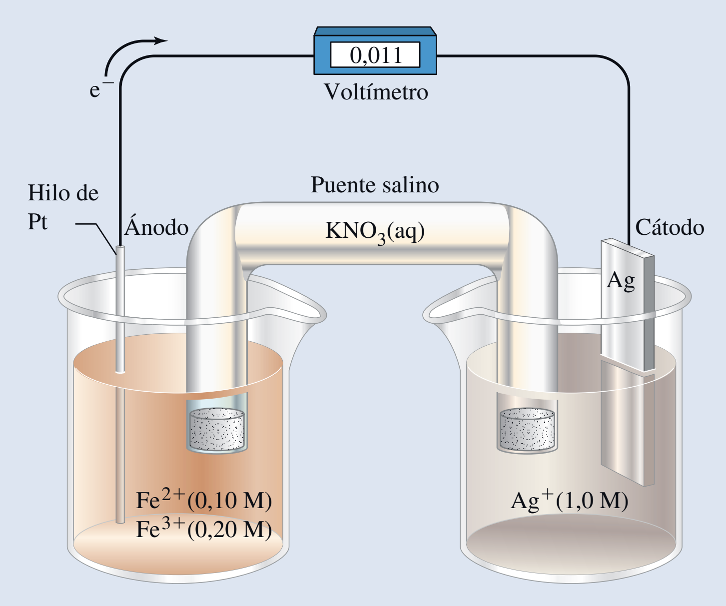
$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592\ V}{z} \log Q \qquad (20.18)$$

En la ecuación de Nernst se hacen las siguientes sustituciones habituales en Q: $a = 1$ para las actividades de sólidos y líquidos puros, presiones parciales (atm) para las actividades de los gases y molaridades para las actividades de los componentes de la disolución. En el Ejemplo 20.9 se ve que la ecuación de Nernst no está limitada a las condiciones estándar y permite calcular E_{cel} para cualquier concentración.

EJEMPLO 20.9 Aplicación de la ecuación de Nernst para determinar E_{cel}

¿Cuál es el valor de E_{cel} para la pila voltaica representada en la Figura 20.10 y cuyo esquema se da a continuación?

$$Pt|Fe^{2+}(0{,}10\ M),\ Fe^{3+}(0{,}20\ M)||Ag^{+}(1{,}0\ M)|Ag(s) \qquad E_{cel} = ?$$



◀ FIGURA 20.10
Pila voltaica en condiciones no estándar. Ilustración del Ejemplo 20.9

Planteamiento

Para utilizar la ecuación de Nernst es preciso establecer $E°_{cel}$ y la reacción correspondiente al esquema de la celda para poder plantear el cociente de reacción, Q (*véase* el Ejemplo 20.2). Una vez determinada la forma de la ecuación de Nernst, se pueden introducir las concentraciones de las especies.

Resolución

Cuando se utiliza la ecuación de Nernst son necesarias dos etapas. Primero se determina $E°_{cel}$ utilizando los datos de la Tabla 20.1 para escribir

$$E°_{cel} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo}) = E°_{Ag^{+}/Ag} - E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}800\ V - 0{,}771\ V = 0{,}029\ V \qquad \textbf{(20.19)}$$

Ahora para determinar E_{cel} para la reacción

$$Fe^{2+}(0{,}10\ M) + Ag^{+}(1{,}0\ M) \longrightarrow Fe^{3+}(0{,}20\ M) + Ag(s) \quad E_{cel} = ? \qquad \textbf{(20.20)}$$

se sustituyen en la ecuación de Nernst (20.18) los valores adecuados, comenzando con $E°_{cel} = 0{,}029$ V y $z = 1$,

$$E_{cel} = 0{,}029\ V - \frac{0{,}0592\ V}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^{+}]}$$

y para las concentraciones $[Fe^{2+}] = 0{,}10$ M; $[Fe^{3+}] = 0{,}20$ M; $[Ag^{+}] = 1{,}0$ M.

$$E_{cel} = 0{,}029\ V - 0{,}0592\ V \times \log\frac{0{,}20}{0{,}10 \times 1{,}0} = 0{,}029\ V - 0{,}0592\ V \times \log 2 = 0{,}029\ V - 0{,}018\ V = 0{,}011\ V$$

Conclusión

Como E_{cel} es positivo, la reacción es espontánea en el sentido de reducción de la plata.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Calcule E_{cel} para la siguiente pila voltaica.

$$Al(s)|Al^{3+}(0{,}36\ M)||Sn^{4+}(0{,}086\ M),\ Sn^{2+}(0{,}54\ M)|Pt$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule E_{cel} para la siguiente pila voltaica.

$$Pt(s)|Cl_2(1\ atm)|Cl^{-}(1{,}0\ M)||Pb^{2+}(0{,}050\ M),\ H^{+}(0{,}10\ M)|PbO_2(s)$$

20.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Describa dos juegos de condiciones en las que el E_{cel} medido de una reacción sea igual a E°_{cel}.

En la sección precedente se desarrolló un criterio para el proceso espontáneo ($E_{cel} > 0$), pero solo se utilizó este criterio con datos de $E°$ de la Tabla 20.1. Frecuentemente se encuentra que las conclusiones cualitativas establecidas utilizando valores de E°_{cel} son también válidas en un amplio intervalo de condiciones no estándar. Sin embargo, como se ilustra en el Ejemplo 20.10, cuando E°_{cel} es del orden de unas pocas centésimas de voltio, es preciso determinar Ecel en condiciones no estándar para poder aplicar el criterio de espontaneidad de las reacciones redox.

EJEMPLO 20.10 Predicción de reacciones espontáneas en condiciones no estándar

¿Será espontánea la reacción de la celda tal como está escrita para la siguiente celda?

$$Ag(s)|Ag^+(0{,}075\ M)||Hg^{2+}(0{,}85\ M)|Hg(l)$$

Planteamiento

Para decidir si la reacción es espontánea, es preciso calcular E_{cel} por medio de la Ecuación (20.18) con las concentraciones dadas. Para ello, identificaremos las especies oxidada y reducida, y buscaremos los potenciales estándar de las semirreacciones. Después escribiremos la ecuación química que corresponde al diagrama de la celda, escogiendo el número de electrones (z) adecuado.

Resolución

Para determinar E°_{cel} a partir de datos de $E°$ escribimos:

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & 2\,Ag(s) \longrightarrow 2\,Ag^+(aq) + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & Hg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l) \\ \hline \textit{Global:} & 2\,Ag(s) + Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Ag^+(aq) + Hg(l) \end{array}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= 0{,}854\ V - (0{,}800\ V) = 0{,}054\ V \end{aligned}$$

La reacción global tiene un número de electrones, $z = 2$, por lo que la ecuación de Nernst es:

$$E_{cel} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{2}\log\frac{[Ag^+]^2}{[Hg^{2+}]}$$

Sustituyendo las concentraciones $[Ag^+] = 0{,}075$ M y $[Hg^{2+}] = 0{,}85$ M, se obtiene:

$$\begin{aligned} E_{cel} &= 0{,}054\ V - 0{,}0296\ V \log\frac{[0{,}075]^2}{[0{,}85]} \\ &= 0{,}054\ V - 0{,}0296\ V \log(0{,}0066) = 0{,}054 - 0{,}0296 \times (-2{,}179)\ V \\ &= 0{,}054 + 0{,}065\ V = -0{,}119\ V \end{aligned}$$

Como $E_{cel} > 0$, concluimos que la reacción es espontánea.

Conclusión

Si hubiésemos usado el número de electrones, $z = 1$, la reacción global sería:

$$\textit{Reacción global } (z = 1)\text{: } Ag(s) + \frac{1}{2}Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Ag^+(aq) + \frac{1}{2}Hg(l)$$

La correspondiente ecuación de Nernst es:

$$E_{cel} = 0{,}054\ V - \frac{0{,}0592\ V}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Hg^{2+}]^{1/2}}$$

Reordenando los términos y utilizando la propiedad de los logaritmos,

$$E_{cel} = 0{,}054\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{1}\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}\right)^{1/2} = 0{,}054\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2}\log\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

se recupera la ecuación de Nernst de la reacción de la celda con el número de electrones $z = 2$. Se puede concluir que se obtiene siempre el resultado correcto, mientras se ajusten las cargas y se utilice el número de electrones correcto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Será espontánea la reacción de la celda tal como está escrita en el siguiente diagrama?

$$\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(0{,}15\ \text{M})||\text{Fe}^{3+}(0{,}35\ \text{M}),\ \text{Fe}^{2+}(0{,}25\ \text{M})|\text{Pt(s)}$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Para qué valor de $[Ag^+]^2/[Hg^{2+}]$ no será espontánea en ningún sentido la reacción de la celda del Ejemplo 20.10?

20.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La siguiente celda se encuentra en condiciones estándar.

$$\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)} \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}47\ \text{V}$$

Cuando se añade sulfato de sodio a la semicelda anódica, se observa la aparición de un precipitado blanco, acompañado de un cambio en el valor de E_{cel}. Explique estas observaciones y prediga si el nuevo valor de E_{cel} será mayor o menor que E°_{cel}.

Celdas de concentración

La pila voltaica de la Figura 20.11 está formada por dos electrodos de hidrógeno. Uno es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH) y el otro es un electrodo de hidrógeno inmerso en una disolución de valor de $[H^+]$ desconocido, menor de 1 M. El esquema de la celda es

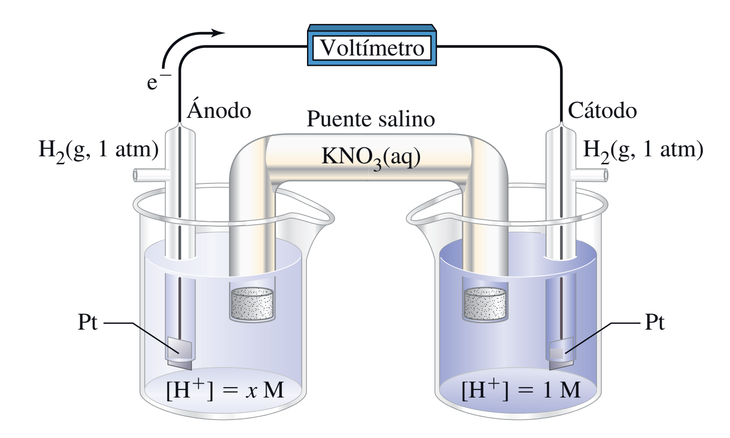
$$\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g, 1 atm})|\text{H}^+(x\ \text{M})||\text{H}^+(1\ \text{M})|\text{H}_2(\text{g, 1 atm})|\text{Pt}$$

La reacción que tiene lugar en esta celda es

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Reducción:} & 2\,\text{H}^+(1\ \text{M}) + \cancel{2\,e^-} & \longrightarrow & \cancel{\text{H}_2(\text{g, 1 atm})} \\ \textit{Oxidación:} & \cancel{\text{H}_2(\text{g, 1 atm})} & \longrightarrow & 2\,\text{H}^+(x\ \text{M}) + \cancel{2\,e^-} \\ \hline \textit{Global:} & 2\,\text{H}^+(1\ \text{M}) & \longrightarrow & 2\,\text{H}^+(x\ \text{M}) \end{array} \qquad \textbf{(20.21)}$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{H^+/H_2} = 0\ \text{V}$$

La pila voltaica de la Figura 20.11 se denomina celda de concentración. Una **celda de concentración** consiste en dos semiceldas con *idénticos electrodos* pero de concentraciones iónicas diferentes. Como los dos electrodos son idénticos, los potenciales estándar de electrodo tienen igual valor numérico y al restarlos entre sí resulta $E^\circ_{cel} = 0$. Sin embargo, como las concentraciones iónicas son distintas, hay una diferencia de potencial entre las dos se-



◀ FIGURA 20.11
Celda de concentración
La celda está formada por dos electrodos de hidrógeno. El electrodo de la derecha es un EEH. La oxidación tiene lugar en el ánodo de la izquierda donde $[H^+]$ es inferior a 1 M. La lectura del voltímetro es directamente proporcional al pH de la disolución en el compartimento anódico.

miceldas. El proceso espontáneo en una celda de concentración siempre tiene lugar en el sentido de dilución de la disolución más concentrada, mientras que la disolución diluida se hace más concentrada. El resultado final es el mismo que si simplemente se hubiesen mezclado las dos disoluciones. Sin embargo, en una celda de concentración utilizamos la tendencia natural a que la entropía aumente en un proceso de mezcla como medio de producir electricidad.

La ecuación de Nernst para la reacción (20.21) toma la forma

$$E_{cel} = E^{\circ}_{cel} - \frac{0{,}0592\ \mathrm{V}}{2}\log\frac{x^2}{1^2}$$

que puede simplificarse como

$$E_{cel} = 0 - \frac{0{,}0592\ \mathrm{V}}{2} \times 2\log\frac{x}{1} = -0{,}0592\ \mathrm{V}\log x$$

Como x es $[H^+]$ en la disolución desconocida y $-\log x = -\log [H^+] = pH$, el resultado final es

$$E_{cel} = (0{,}0592\ \mathrm{pH})\ \mathrm{V} \qquad \textbf{(20.22)}$$

donde el pH es el de la disolución de concentración desconocida. Si esta disolución tiene un pH de 3,50, por ejemplo, el voltaje medido para la celda de la Figura 20.11 será $E_{cel} = (0{,}0592 \times 3{,}50)\ \mathrm{V} = 0{,}207\ \mathrm{V}$.

Los electrodos de hidrógeno son difíciles de construir y de utilizar. La superficie del metal Pt debe prepararse y mantenerse de modo especial, hay que controlar la presión del gas y no puede utilizarse el electrodo en presencia de agentes oxidantes o reductores fuertes. La solución a estos problemas se discute más tarde en este capítulo.

20.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Escriba el diagrama de celda para una posible celda voltaica en la que la reacción es $Cl^-(0{,}50\ M) \longrightarrow Cl^-(0{,}10\ M)$. ¿Cuál será el E_{cel} para esta reacción?

Medida de K_{sp}

En una celda de concentración el valor de E_{cel} depende de la diferencia en las concentraciones de los iones en las dos semiceldas. Esta relación también proporciona un método de determinación de valores de K_{sp} para compuestos iónicos poco solubles. Considere la siguiente celda de concentración

$$Ag(s)|Ag^+(\text{satd AgI})||Ag^+(0{,}100\ M)|Ag \qquad E_{cel} = 0{,}417\ V$$

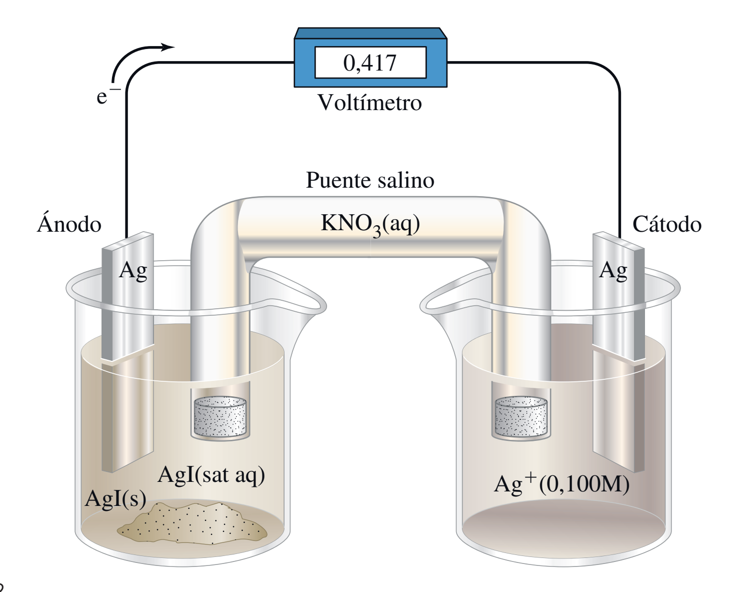
En el ánodo hay un electrodo de plata inmerso en una disolución acuosa saturada de yoduro de plata. En el cátodo hay otro electrodo de plata inmerso en una disolución con $[Ag^+] = 0{,}100\ M$. Las dos semiceldas se conectan mediante un puente salino y la medida del voltaje de la celda es 0,417 V (Figura 20.12). La reacción que tiene lugar en esta celda de *concentración* es

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & Ag^+(0{,}100\ M) + e^- \longrightarrow Ag(s) \\ \textit{Oxidación:} & Ag(s) \longrightarrow Ag^+(\text{sat AgI}) \\ \hline \textit{Global:} & Ag^+(0{,}100\ M) \longrightarrow Ag^+(\text{sat AgI}) \end{array} \qquad \textbf{(20.23)}$$

Completamos el cálculo de K_{sp} del yoduro de plata en el Ejemplo 20.11.

Electrodos estándar alternativos

El electrodo estándar de hidrógeno no es el más conveniente de usar por el uso de gas hidrógeno, muy inflamable, burbujeando sobre el electrodo de platino. Se pueden usar otros electrodos de referencia secundarios, tales como el electrodo de plata-cloruro de



▲ FIGURA 20.12
Célula de concentración para determinar K_{sp} del AgI
El electrodo de plata en el compartimento anódico está en contacto con una disolución saturada de AgI. En el compartimento catódico $[Ag^+]$ = 0,100 M.

EJEMPLO 20.11 Determinación de K_{sp} de un soluto poco soluble a partir de una celda voltaica

Calcule K_{sp} para el AgI con los datos suministrados para la reacción (20.23).

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq) \qquad K_{sp} = ?$$

Planteamiento

Una vez determinada la concentración de iones Ag^+ a partir de la ecuación de Nernst, se puede calcular la constante de equilibrio de la expresión del producto de solubilidad.

Solución

Representemos por x el valor de $[Ag^+]$ en una disolución saturada de yoduro de plata. A continuación se puede aplicar la ecuación de Nernst a la reacción (20.23) (por simplicidad se ha omitido en las ecuaciones la unidad V que debería aparecer en varios sitios).

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592}{z}\log\frac{[Ag^+]_{satd\ AgI}}{[Ag^+]_{0{,}100\ M\ soln}} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{x}{0{,}100}$$

$$0{,}417 = 0 - 0{,}0592(\log x - \log 0{,}100)$$

$$\frac{0{,}417}{0{,}0592} = -\log x + \log 0{,}100$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por 0,0592

$$\log x = \log 0{,}100 - \frac{0{,}417}{0{,}0592} = -1{,}00 - 7{,}04 = -8{,}04$$

$$x = [Ag^+] = 10^{-8{,}04} = 9{,}1 \times 10^{-9}\ M$$

Como en una disolución saturada de AgI las concentraciones de Ag^+ e I^- son iguales,

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = (9{,}1 \times 10^{-9})(9{,}1 \times 10^{-9}) = 8{,}3 \times 10^{-17}$$

Conclusión

Ademas de usar la ecuación de Nernst, es importante darse cuenta que la única fuente de Ag^+ e I^- es el AgI presente, y en el electrodo de AgI saturado, $[Ag^+] = [I^-]$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El valor de K_{sp} para el AgCl es, $1{,}8 \times 10^{-10}$. ¿Cuál sería el valor medido de E_{cel} para la pila voltaica del Ejemplo 20.11 si en la semicelda anódica hubiese AgCl(aq) saturado y AgCl(s)?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Calcule K_{sp} para el PbI_2 a partir de la siguiente información de una celda de concentración:

$$Pb(s)|Pb^{2+}(satd\ PbI_2)||Pb^{2+}(0{,}100\ M)|Pb(s) \qquad E_{cel} = 0{,}0567\ V$$

plata, en el que un alambre de plata se recubre con una fina capa de AgCl(s) insoluble. El alambre de plata recubierto de cloruro de plata se sumerge en una disolución de cloruro de potasio 1 M (*véase* Figura 20.13a) dando el electrodo:

$$\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(1{,}0\ M)}$$

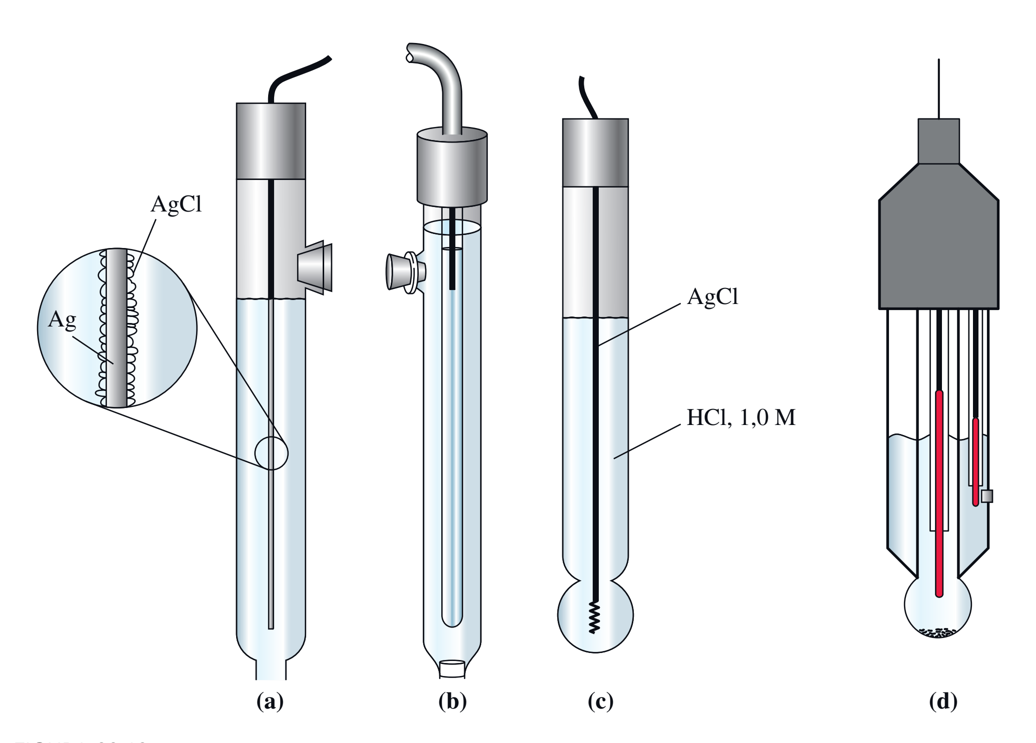
cuya reacción de semicelda es:

$$\mathrm{AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)}$$

Este electrodo se ha medido frente al electrodo estándar de hidrógeno y el potencial encontrado a 25 °C ha sido 0,22233 V. Puesto que todos sus componentes se encuentran en sus estados estándar, el potencial estándar del electrodo de plata-cloruro de plata a 25 °C es 0,22233 V.

Otra alternativa es el electrodo de calomelanos, representado en la Figura 20.13(b). En este electrodo se mezcla cloruro mercurioso (calomelanos, Hg_2Cl_2) con mercurio hasta formar una pasta, que está en contacto con Hg(l), y todo el conjunto se sumerge en una disolución de cloruro de potasio 0,1 M, o en una disolución saturada de cloruro de potasio. El electrodo es:

$$\mathrm{Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(1{,}0\ M)}$$



▲ FIGURA 20.13
Representación de algunos electrodos
(a) Electrodo de plata-cloruro de plata. Un alambre de plata recubierto de cloruro de plata y sumergido en una disolución de cloruro de potasio 1 M. La parte inferior del tubo se cierra con un disco poroso que permite el contacto con la disolución de interés. **(b)** El electrodo estándar de calomelanos es un tubo con una pasta de calomelanos y mercurio, inmerso en una disolución 1,0 M de KCl. El contacto con el circuito externo se hace con un hilo de Pt insertado en el tubo interior; el tubo interior hace contacto con la disolución externa de KCl, 1,0 M, a través de un pequeño orificio en la parte inferior. **(c)** El electrodo de vidrio consiste en un tubo con un bulbo de vidrio muy fino en el extremo inferior y un electrodo de Ag-AgCl inmerso en una disolución 1,0 M de KCl. Cuando el electrodo de vidrio se sumerge en una disolución problema, sus iones interaccionan con la membrana. El potencial establecido sobre el hilo de plata, depende de la disolución problema. **(d)** Un electrodo moderno de pH consiste en un electrodo de vidrio y en su interior, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. Hay un pequeño disco poroso en el lateral del tubo que actúa como puente salino entre el electrodo y la disolución problema.

y la reacción de semicelda es:

$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \longrightarrow Hg(l) + Cl^-(aq)$$

El potencial estándar de electrodo a 25 °C es 0,2680 V. Si se utiliza una disolución saturada de KCl, en lugar de una disolución 1 M, el potencial de reducción es 0,2412 V. Este electrodo se conoce como electrodo de calomelanos saturado y es muy usado como electrodo de referencia.

En la práctica, se utilizan varios electrodos de referencia; por tanto es necesario establecer los potenciales de reducción con respecto a una referencia concreta.

20.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué tienen diferentes potenciales el electrodo de calomelanos estándar y el electrodo de calomelanos saturado?

El electrodo de vidrio y la medida del pH

Para medir electroquímicamente el pH de una disolución se precisa un electrodo sensible a los cambios en $[H^+(aq)]$. Se ha visto que el electrodo estándar de hidrógeno es difícil de manejar, y por ello, se necesita un electrodo más seguro y simple, para medidas rutinarias. Ese electrodo es el *electrodo de vidrio*, que consiste en una membrana fina de vidrio en forma de bulbo (*véase* Figura 20.13c) en el extremo de un tubo que contiene un electrodo de plata-cloruro de plata y una disolución de HCl de concentración conocida (por ejemplo, 1 M). Cuando el bulbo se sumerge en una disolución de pH desconocido, se desarrolla un potencial por la diferencia de concentraciones a través de la membrana, semejante a una celda de concentración. Para medir esta diferencia de potencial, se utiliza un electrodo de referencia, que puede ser un electrodo de calomelanos saturado o un segundo electrodo de plata-cloruro de plata, como en la Figura 20.13(d). La celda total se representa por:

$$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(1{,}0\ M), H^+(1{,}0\ M)|\text{membrana de vidrio}|H^+(\text{desconocido})||Cl^-(1{,}0\ M)|AgCl(s)|Ag(s)$$

donde los dos electrodos se conectan con un puente salino. Las semirreacciones son:

$$\begin{aligned} Ag(s) + Cl^-(aq) &\longrightarrow AgCl(s) + e^- \\ H^+(1{,}0\ M) &\longrightarrow H^+(\text{desconocido}) \\ AgCl(s) + e^- &\longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq) \end{aligned}$$

Los potenciales de semicelda de las dos semirreacciones de los electrodos de plata-cloruro de plata, se cancelan y no contribuyen al potencial de la celda. La diferencia de potencial a través de la membrana se debe a la variación de energía Gibbs correspondiente a la dilución de protones desde la concentración conocida de 1,0 M hasta la disolución desconocida. Utilizando la expresión $G = G° + RT \ln [H^+]$, se puede calcular la diferencia de energía Gibbs a través de la membrana:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\text{desconocido}) - G(1{,}0\ M) \\ &= G° + RT \ln[\text{desconocido}] - G° - RT \ln 1{,}0 \\ &= RT \ln[\text{desconocido}] \end{aligned}$$

Convirtiendo a potencial, dividiendo por $-zF$, $z = 1$, y suponiendo 25 °C, se obtiene:

$$E_{cel} = 0{,}0592\ \text{pH}$$

después de convertir el logaritmo a base 10 y de usar la definición de $\text{pH} = -\log_{10}$ (desconocida). El potencial de la celda se mide con el pH-metro, un dispositivo para medir voltajes que se convierten electrónicamente a pH y proporciona resultados en unidades de pH.

El electrodo de vidrio diseñado en 1906 por el biólogo alemán Max Cremer, fue el prototipo de un gran número de electrodos de membrana selectivos a un determinado ion, tales como los iones K^+, NH^{4+}, Cl^- y muchos otros. Este tipo de electrodos se denominan *electrodos selectivos a iones* y tienen muchas aplicaciones química medioambiental y bioquímica.

20.5 Baterías y pilas: obtención de electricidad por medio de reacciones químicas

► Las baterías tienen una importancia vital en la sociedad moderna. Se estima que la producción anual de baterías en las naciones desarrolladas es superior a 10 baterías por persona.

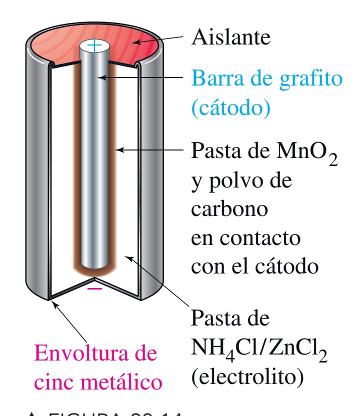
Una **batería** es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada más tarde como electricidad. Algunas baterías están formadas por una sola pila voltaica con dos electrodos y un electrolito o electrolitos adecuados; un ejemplo es la pila de una linterna. Otras baterías están formadas por dos o más celdas voltaicas conectadas en serie, es decir, polo positivo con negativo, para aumentar el voltaje total; un ejemplo es la batería de un automóvil. En esta sección consideraremos tres tipos de pilas y baterías.

► Las baterías del teléfono, computador portátil y otros muchos aparatos son posibles gracias a las baterias recargables. Los avances en electroquímica e ingeniería permiten el desarrollo de baterías cada vez más ligeras, más duraderas y más potentes para los aparatos electrónicos portátiles.

- **Baterías primarias o pilas** (*celdas primarias*). La reacción de la celda no es reversible. Cuando los reactivos se han transformado en productos, casi por completo, no se produce más electricidad y se dice que la batería se ha agotado.
- **Baterías secundarias** (*celdas secundarias*). La reacción de la celda *puede* invertirse haciendo pasar electricidad a través de la batería (cargándola). Esto significa que la batería puede utilizarse durante varios cientos o más ciclos de descarga seguida de carga.
- **Baterías de flujo** y **celdas de combustible**. Los materiales (reactivos, productos, electrolitos) pasan a través de la batería, que es un dispositivo para convertir energía química en energía eléctrica. Este tipo de baterías pueden usarse indefinidamente mientras se les siga suministrando los electrolitos.

Pila Leclanché (pila seca)

La más conocida de todas las celdas voltaicas es la *pila Leclanché*, inventada por el químico francés Georges Leclanché (1839-1882) en la década de 1860. La pila Leclanché, popularmente conocida como *pila seca* porque no hay presente ningún líquido libre o como *pila de linterna*, se representa en la Figura 20.14. En esta celda, la oxidación tiene lugar en un ánodo de cinc y la reducción en un cátodo de carbono inerte (grafito). El electrolito es una pasta húmeda de MnO_2, $ZnCl_2$, NH_4Cl y negro de carbono. El voltaje máximo de la celda es 1,55 V. La semirreacción anódica (oxidación) es simple.



▲ FIGURA 20.14
Pila Leclanché (pila seca)
Los componentes principales de la célula son una barra de grafito (carbono) que hace de cátodo, un recipiente de cinc que hace de ánodo y un electrolito.

$$\textit{Oxidación:}\quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

La reducción es más compleja. Esencialmente implica la reducción de MnO_2 a compuestos en los que el Mn tiene un estado de oxidación de +3, por ejemplo,

$$\textit{Reducción:}\quad 2\,MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq)$$

Hay una reacción ácido-base entre el NH^{4+} (procedente de NH_4Cl) y el OH^-

$$NH_4{}^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$$

No puede permitirse que el $NH_3(g)$ se acumule alrededor del cátodo porque distorsionaría la corriente al adherirse al electrodo. Esto se evita mediante una reacción entre el Zn^{2+} y el $NH_3(g)$ para formar el ion complejo $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$, que cristaliza como cloruro.

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,NH_3(g) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2(s)$$

La pila Leclanché es una celda *primaria*, no puede ser recargada. La pila Leclanché es barata pero tiene algunos inconvenientes. Cuando se extrae rápidamente corriente de la celda, se acumulan en los electrodos productos como el NH_3, haciendo que disminuya el voltaje. Además como el electrolito es un medio ácido, el cinc metálico acaba por disolverse.

Una forma mejorada de la pila Leclanché es la *pila alcalina*, que utiliza como electrolito NaOH o KOH en vez de NH_4Cl. La semirreacción de reducción es la misma, pero la de oxidación implica la formación de $Zn(OH)_2(s)$, un proceso que podemos considerar de dos etapas.

$$\begin{array}{rcl} Zn(s) & \longrightarrow & Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ Zn^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) & \longrightarrow & Zn(OH)_2(s) \\ \hline Zn(s) + 2\,OH^-(aq) & \longrightarrow & Zn(OH)_2(s) + 2\,e^- \end{array}$$

Las ventajas de la pila alcalina es que el cinc no se disuelve tan fácilmente en un medio básico (alcalino) como en uno ácido y que la pila mantiene mejor su voltaje al extraerse corriente de ella.

▲ E°_{cel} **es una propiedad intensiva**
El voltaje de una pila seca no depende del tamaño de la batería; todas las que se muestran en la foto son baterías de 1,5 V. Aunque todas tengan el mismo voltaje, la energía total de cada una de ellas es diferente.

Acumulador o batería de plomo

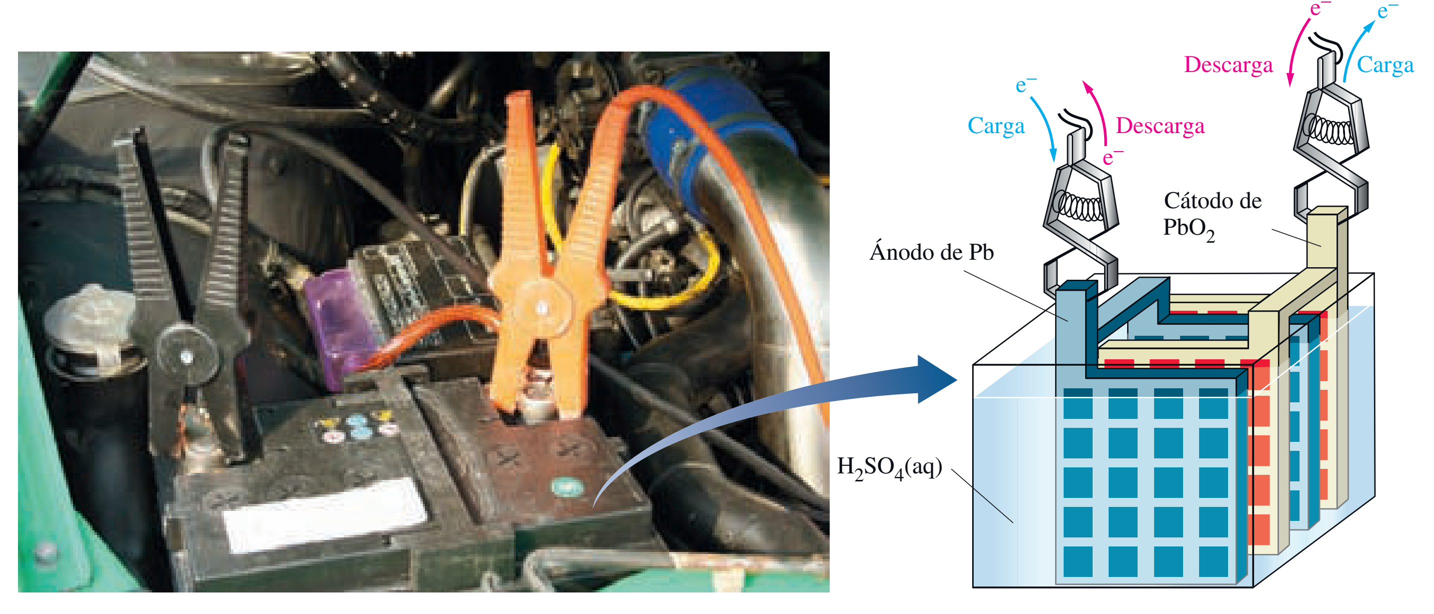
El *acumulador o batería de plomo* representada en la Figura 20.15 está formado por una serie de baterías *secundarias*, y ha sido utilizado en automóviles desde aproximadamente 1915. Un acumulador puede utilizarse repetidamente porque utiliza reacciones químicas reversibles, es decir, la energía descargada puede restablecerse suministrando corriente eléctrica para recargar las celdas de la batería.

Los reactivos en una batería de plomo son plomo poroso dispuesto sobre una rejilla de plomo en el ánodo, óxido de plomo(IV) de color marrón rojizo sobre una rejilla de plomo en el cátodo y ácido sulfúrico diluido, con aproximadamente un 35 por ciento en masa de H_2SO_4 como electrolito. La ionización del SO_4H_2 en este medio ácido fuerte no es completa, están presentes tanto el $HSO_4^-(aq)$ como el $SO_4^{2-}(aq)$, pero predomina el HSO_4^-. Las semirreacciones y la reacción global son

◀ Las semirreacciones en el acumulador de plomo pueden considerarse en dos etapas: (1) oxidación del Pb(s) a $Pb^{2+}(aq)$ y reducción del $PbO_2(s)$ a $Pb^{2+}(aq)$, seguidas de (2) precipitación del $PbSO_4(s)$ en ambos electrodos.

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Reducción:} & PbO_2(s) + 3\,H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\,e^- & \longrightarrow & PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \\ \textit{Oxidación:} & Pb(s) + HSO_4^-(aq) & \longrightarrow & PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,HSO_4^-(aq) & \longrightarrow & 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \end{array}$$

$$E_{cel} = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{PbSO_4/Pb} = 1{,}74\text{ V} - (-0{,}28\text{ V}) = 2{,}02\text{ V} \qquad \textbf{(20.24)}$$



▲ FIGURA 20.15
Batería de plomo o acumulador
La composición de los electrodos se describe en el texto. La reacción que tiene lugar cuando se descarga viene dada por la Ecuación (20.24). El voltaje de la celda es 2,02 V. En esta figura hay dos placas anódicas conectadas en paralelo y dos placas catódicas conectadas de igual forma. La batería mostrada en la figura es la batería que se usa para cargar otra batería descargada.

▶ A pesar de ser prácticas y capaces de proporcionar una corriente intensa, las baterías de plomo tienen el inconveniente de ser contaminantes. Deben ser retiradas adecuadamente y nunca deben arrojarse en los vertederos o en los contenedores de basura.

Cuando se arranca el motor de un automóvil, inicialmente la batería se descarga. Una vez el automóvil está en movimiento, la batería se recarga constantemente mediante un alternador movido por el motor. A veces las placas de la batería se recubren de $PbSO_4(s)$ y el electrolito está tan diluido en agua que es necesario recargar la batería utilizando una fuente de electricidad externa. Esto hace que se produzca la reacción inversa de la (20.24), una reacción no espontánea.

$$2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,HSO_4^-(aq) \qquad E_{cel} = -2{,}02\ V$$

▶ Las baterías de plomo se utilizan también para mover carritos de golf, sillas de ruedas y coches de pasajeros en las terminales de los aeropuertos.

Para evitar *cortocircuitos* causados por el contacto de ánodo y cátodo, se separan mediante hojas de material aislante las placas alternantes del ánodo y el cátodo. Se conectan eléctricamente un grupo de ánodos por un lado y un grupo de cátodos por otro. Esta conexión en paralelo aumenta el área del electrodo en contacto con la disolución de electrolito y con ella la capacidad de la celda para suministrar corriente. Las celdas se unen a continuación en serie, positivo con negativo, para obtener una batería. La típica batería de 12 V está formada por seis celdas, cada una de las cuales tiene un potencial de aproximadamente 2 V.

Celda de plata-cinc. Pila de botón

▶ Se han desarrollado las baterías recargables de óxido de plata que son una alternativa a las baterías de ion litio.

El esquema de la *celda de plata-cinc* de la Figura 20.16 es

$$Zn(s), ZnO(s)|KOH(satd)|Ag_2O(s), Ag(s)$$

Las semirreacciones de descarga son

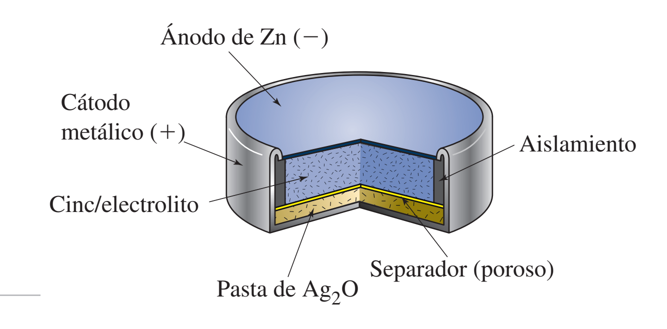
$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + 2\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s) \end{array} \qquad \textbf{(20.25)}$$

Como en la reacción global no está implicada ninguna especie en disolución, hay una cantidad muy pequeña de electrolito y los electrodos pueden mantenerse muy próximos entre sí. El voltaje de la celda es 1,8 V y su capacidad de almacenamiento es seis veces mayor que la de una batería de plomo del mismo tamaño. Estas características hacen que las celdas como la de plata-cinc puedan ser usadas en las baterías de botón. Estas baterías miniatura se utilizan en relojes, audífonos y cámaras. Además estas baterías también cumplen los requisitos de las naves espaciales, satélites, misiles, cohetes, vehículos de lanzamiento espacial, torpedos, submarinos y sistemas de mantenimiento de la vida. En la misión *Pathfinder* a Marte, se utilizaron celdas solares para proporcionar energía a los sistemas de maniobra y de crucero. Las necesidades de almacenamiento de energía del módulo de aterrizaje se resolvieron con baterías de plata-cinc modificadas, con una capacidad de almacenamiento tres veces superior a la de la batería recargable níquel-cadmio estándar.

Celda de níquel-cadmio, una batería recargable

▲ **Célula recargable níquel-cadmio o batería nicad.**

La celda de *níquel-cadmio* (o *batería nicad*) se suele utilizar en aparatos eléctricos portátiles tales como las maquinillas de afeitar o las calculadoras de bolsillo. El ánodo de esta batería es cadmio metálico y el cátodo es el compuesto de Ni(III), NiO(OH), dispuesto



▶ FIGURA 20.16
Celda plata-cinc o pila de botón

sobre un soporte de níquel metálico. Las reacciones de las semiceldas en la descarga de la batería níquel-cadmio son

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Cd(s) + 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s) \end{array}$$

Esta batería proporciona un voltaje bastante constante de 1,4 V. Las reacciones se invierten cuando la batería se recarga conectándola a una fuente externa de voltaje. Este tipo de baterías pueden recargarse muchas veces porque los productos sólidos se adhieren a la superficie de los electrodos.

En las celdas primarias, los electrodos positivo y negativo se conocen como cátodo (donde se produce la reducción) y ánodo (donde se produce la oxidación). En los sistemas recargables, hay que distinguir entre el sistema en descarga o recarga, porque dependiendo del modo de trabajo, la noción de cátodo y ánodo cambia, según los electrones fluyan desde la celda o hacia la celda. Durante la descarga de la bateria nicad, el electrodo de NiO(OH) es el cátodo porque se produce la reducción, pero durante la recarga, es el ánodo porque en él tiene lugar la oxidación (reacción inversa). En el modo de descarga, desaparecen electrones en el electrodo de NiO(OH) debido al proceso de reducción, y el electrodo se carga positivamente. En el modo de recarga, los electrones desaparecen en este electrodo por el proceso de oxidación, estando cargado positivamente y realizando funciones de ánodo. Por tanto, tanto en la descarga como en la recarga, el electrodo de NiO(OH) es positivo.

El electrodo negativo, el cadmio en la batería nicad, es el ánodo en la descarga (oxidación) y el cátodo (reducción) en la recarga. En ambos casos, descarga y recarga, el ánodo es el electrodo por el que salen electrones de la batería, y el cátodo es el electrodo por el que entran los electrones en la batería.

En resumen, cuando se trata de baterías recargables, es mejor hablar de electrodo positivo y negativo y evitar los términos *ánodo* y *cátodo*.

Baterías de ion litio

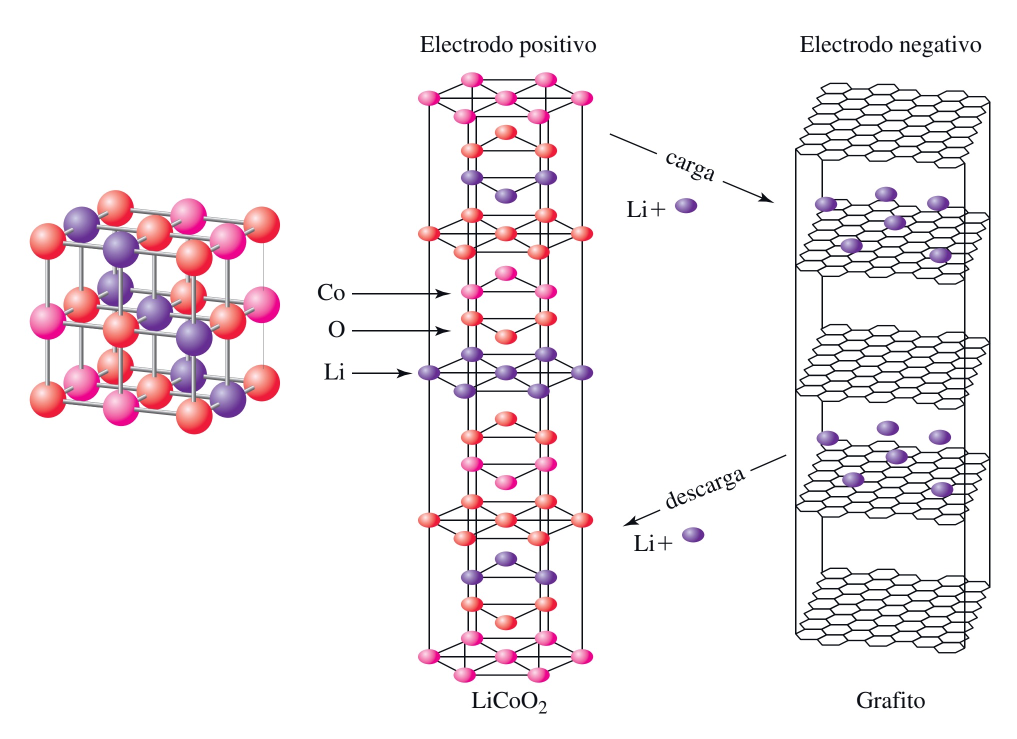
Las baterías de ion litio son un tipo de batería recargable muy usadas actualmente en aparatos electrónicos tales como teléfonos móviles computadores portátiles y reproductores MP3. En las baterías de ion litio, el ion litio se mueve entre los electrodos positivo y negativo. El electrodo positivo es de óxido de cobalto(III) y litio, $LiCoO_2$, y el electrodo negativo es de grafito cristalizado. Para completar la batería se precisa un electrolito, que en este caso consiste en un disolvente orgánico y iones como el $LiPF_6$. La estructura del $LiCoO_2$, y de los electrodos de grafito se muestra en la Figura 20.17. Durante el ciclo de recarga, en el electrodo positivo, los iones litio del electrodo pasan a la disolución de electrolito, a medida que los electrones salen al circuito externo. Para mantener el balance de cargas, un ion cobalto (III) se oxida a cobalto (IV) por cada ion litio liberado:

$$LiCoO_2(s) \longrightarrow Li_{(1-x)}CoO_2(s) + x\,Li^+(\text{disolvente}) + x\,e^-$$

En el electrodo negativo, los iones litio entran entre las capas de grafito y se reducen a litio metálico. Esta inserción de un átomo huesped en un sólido anfitrión se denomina *intercalación*, y el producto resultante se denomina *compuesto de intercalación:*

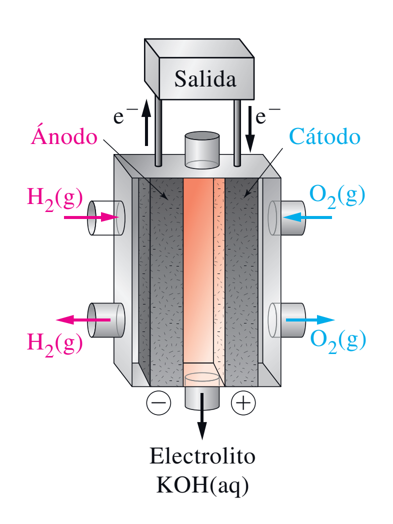
$$C(s) + x\,Li^+(\text{disolvente}) + x\,e^- \longrightarrow Li_xC(s)$$

Durante el funcionamiento de la batería, la fuente de electrones es la oxidación de Co(III) a Co(IV). El ion litio toma estos electrones del electrodo de grafito durante la carga y los devuelve al electrodo positivo durante la descarga.



▲ FIGURA 20.17
Electrodos de una batería de ion litio
El electrodo laminar de grafito muestra los iones litio (violeta) intercalados. El $LiCoO_2$ se muestra como una red cúbica centrada en las caras, con los átomos de O (rojo) ocupando los vértices y las caras, los átomos de Co (rosa) en los centros de las aristas, y los átomos de Li ocupando la mitad de las aristas y el hueco octaédrico central. Esta distribución conduce a planos de átomos de oxígeno, cobalto, oxígeno, litio, oxígeno, cobalto y oxígeno, como se indica en la figura.

Existen otras baterías de litio que utilizan diferentes materiales en el electrodo positivo, mientras el grafito se mantiene como electrodo negativo más frecuente. El uso de polímeros conductores como electrolito ha dado lugar a un nuevo tipo de *baterías de ion litio y polímero*. El desarrollo de baterías de ion litio es actualmente un área de gran interés.



▲ FIGURA 20.18
Célula de combustible hidrógeno-oxígeno
Un requisito clave de las celdas de combustible son los electrodos porosos que permiten un fácil acceso de los reactivos gaseosos al electrolito. Los electrodos elegidos también deben catalizar las reacciones en los electrodos.

Celdas de combustible

Se consideran a continuación tres tipos de celdas que corresponden al tercer tipo en la clasificación descrita al comienzo de esta sección, es decir, baterías de flujo.

Durante la mayor parte del siglo veinte, los científicos han investigado la posibilidad de convertir la energía química de los combustibles directamente en electricidad. El proceso esencial en una celda de combustible es *combustible + oxígeno* $\longrightarrow$ *productos de oxidación*. Las primeras celdas de combustible se basaron en la reacción entre hidrógeno y oxígeno. La Figura 20.18 representa una de estas celdas de combustible. La reacción global es que el $H_2(g)$ y el $O_2(g)$ en medio básico producen $H_2O(l)$.

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & \underline{2\,\{H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,e^-\}} \\ \textit{Global:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array} \qquad \textbf{(20.26)}$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2} = 0{,}401\text{ V} - (-0{,}828\text{ V}) = 1{,}229\text{ V}$$

En una celda electroquímica la máxima cantidad teórica de energía eléctrica disponible es la variación de energía Gibbs para la reacción de la celda, ΔG°. La máxima cantidad de energía liberada cuando se quema un combustible es la variación de entalpía, ΔH°. Para evaluar una celda de combustible se utiliza su *valor de eficiencia*, $\varepsilon = \Delta G^\circ/\Delta H^\circ$. Para la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno, $\varepsilon = -474{,}4\text{ kJ mol}^{-1}/-571{,}6\text{ kJ mol}^{-1} = 0{,}83$.

▲ Este prototipo Toyota es un coche eléctrico con célula de combustible que produce hidrógeno a partir de gasolina.

Cada vez está más cercano el dia en se haga realidad la utilización de celdas de combustible basadas en la oxidación de combustibles ordinarios. Por ejemplo, las semirreacciones y la reacción de una celda que utilice gas natural (metano) son:

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\{O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)\} \\ \textit{Oxidación:} & CH_4(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CO_2(g) + 8\,H^+ + 8\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \end{array}$$

$$\Delta H° = -890 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta G° = -818 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \varepsilon = 0{,}92 \qquad \textbf{(20.27)}$$

Aunque las celdas de combustible de metano todavía están siendo investigadas, actualmente se está desarrollando un motor de automóvil en el que (a) se vaporiza un hidrocarburo líquido, (b) el combustible vaporizado se oxida parcialmente a CO(g); (c) se convierte el CO(g) en CO_2(g) y H_2(g) utilizando vapor de agua en presencia de un catalizador y (d) se introduce H_2(g) y aire en una celda de combustible y se produce energía eléctrica.

Deberíamos refererirnos a una celda de combustible como un *transformador de energía* en vez de una batería. Mientras haya combustible y O_2(g), la celda producirá electricidad. No tiene la capacidad limitada de una batería primaria, pero tampoco la capacidad de almacenamiento fija de una batería secundaria. Las celdas de combustible basadas en la reacción (20.26) han tenido su éxito más importante como fuentes de energía para vehículos espaciales. (El agua obtenida en esta reacción es también un producto valioso de la celda de combustible.)

◀ Las celdas de combustible son compatibles con el medio ambiente. El oxígeno y el hidrógeno son fácilmente obtenibles. El hidrógeno, aunque peligroso, puede ser transportado con seguridad utilizando materiales que adsorben grandes volúmenes.

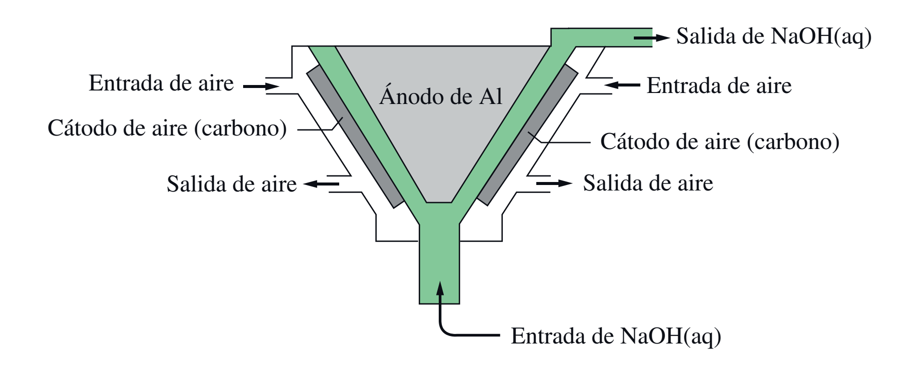
Baterías de aire

En una celda de combustible el O_2(g) es el agente oxidante que oxida un combustible como el H_2(g) o el CH_4(g). Otro tipo de batería de flujo es la batería de aire, llamada así por utilizar O_2(g) del aire. La sustancia que se oxida es habitualmente un metal.

Un sistema de batería muy estudiado es la batería de aluminio-aire. En ella la oxidación tiene lugar en un ánodo de aluminio y la reducción en un cátodo de carbono-aire. El electrolito que circula a través de la batería es NaOH(aq). Como está en presencia de una alta concentración de OH^-, el Al^{3+} producido en el ánodo forma el ion complejo $[Al(OH)_4]^-$. La forma de operar de esta batería se indica en la Figura 20.19. Las semirreacciones y reacción global son:

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 3\{O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)\} \\ \textit{Oxidación:} & 4\{Al(s) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow [A1(OH)_4]^-(aq) + 3\,e^-\} \\ \hline \textit{Global:} & 4\,A1(s) + 3\,O_2(g) + 6\,H_2O(l) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 4[A1(OH)_4]^-(aq) \qquad \textbf{(20.28)} \end{array}$$

La batería se mantiene cargada alimentándola con trozos de Al y agua. Una batería típica puede hacer circular un automóvil varios cientos de kilómetros sin necesidad de repostar combustible. El electrolito circula alrededor de la batería, donde precipita $Al(OH)_3$(s) a partir del $[Al(OH)_4]^-$(aq). El $Al(OH)_3$(s) se recoge y puede convertirse de nuevo en aluminio metálico en una planta de procesado de aluminio.



◀ FIGURA 20.19
Representación simplificada de una batería aluminio-aire

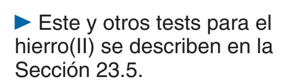
20.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué las pilas secas y las baterías de plomo se agotan con el uso? ¿Sucede lo mismo con las celdas de combustible? Justifique su respuesta.

20.6 Corrosión: celdas voltaicas no deseadas

Las reacciones que tienen lugar en las celdas voltaicas (baterías) son fuentes importantes de electricidad, pero reacciones similares son responsables de los procesos de corrosión, en este caso reacciones no deseadas. Primero examinaremos los principios electroquímicos de la corrosión y después veremos cómo pueden aplicarse los principios electroquímicos para controlar la corrosión.

La Figura 20.20(a) muestra los procesos básicos de corrosión de un clavo de hierro. El clavo está rodeado de un gel de agar-agar en agua. En el gel está incorporado el indicador ácido-base fenolftaleína y ferricianuro de potasio $K_3[Fe(CN)_6]$. A las pocas horas de iniciarse el experimento se forma un precipitado azul oscuro en la cabeza y en la punta del clavo. El gel de agar-agar situado a lo largo del clavo se vuelve rosa. El precipitado azul, denominado azul de Turnbull, indica la presencia de hierro(II). El color rosa es el de la fenolftaleína en medio básico. A partir de estas observaciones podemos escribir dos semiecuaciones sencillas.


▶ Este y otros tests para el hierro(II) se describen en la Sección 23.5.

$$\textit{Reducción:}\quad O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$$
$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,Fe(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,e^-$$

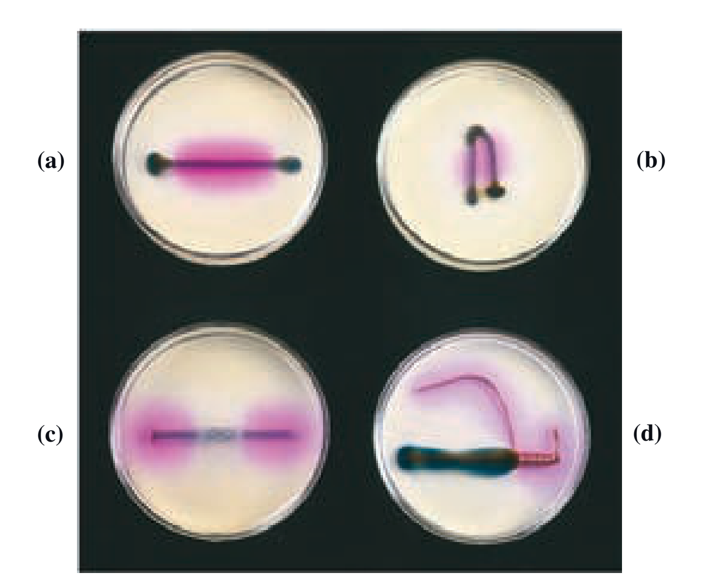
La diferencia de potencial de estas dos semirreacciones es

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}401\text{ V} - (-0{,}440\text{ V}) = 0{,}841\text{ V}$$

Este valor indica que el proceso de corrosión sería espontáneo si los reactivos y productos estuviesen en sus estados estándar. El medio de corrosión suele tener $[OH^-] \ll 1$ M, la semirreacción de reducción es incluso más favorable y E_{cel} supera a 0,841 V. La corrosión es especialmente importante en disoluciones ácidas, para las que la semirreacción de reducción es

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}229\text{ V}$$

En el clavo corroído de la Figura 20.20(a) la oxidación tiene lugar en la cabeza y en la punta del clavo. Los electrones cedidos en la oxidación pasan a lo largo del clavo y se utilizan para reducir el O_2 disuelto. El producto de la reducción, OH^-, se detecta mediante la fenolftaleína. En el clavo doblado de la Figura 20.20(b), la oxidación ocurre en *tres* puntos: la cabeza, la punta y la zona doblada. El clavo se oxida preferentemente en estos



▶ FIGURA 20.20
Demostración de la corrosión y los métodos para evitarla
El color rosa se debe al indicador fenolftaleína en presencia de una base; el color azul oscuro es consecuencia de la formación del azul de Turnbull, $KFe[Fe(CN)_6]$. La corrosión (oxidación) del clavo ocurre en las zonas con tensiones: **(a)** la cabeza y la punta del clavo y **(b)** la zona doblada del clavo. **(c)** El contacto con el cinc protege al clavo de la corrosión. El cinc se oxida en lugar del hierro (formación de un difuso precipitado blanco de ferricianuro de cinc). **(d)**. El cobre no protege al clavo de la corrosión. Los electrones perdidos en la semirreacción de oxidación se distribuyen a lo largo del cable de cobre, como indica el color rosa que se extiende en toda su longitud.

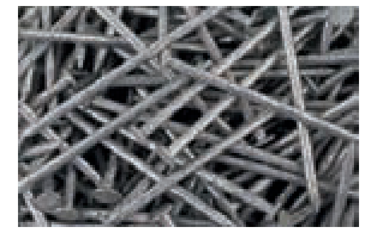
tres puntos porque el metal sometido a tensión es mas activo (más anódico) que el resto. Este proceso es similar a la oxidación preferente (picado) que se observa en un parachoques de automóvil dañado.

Algunos metales como el aluminio forman productos de corrosión que se adhieren fuertemente al metal e impiden que continue la corrosión. Por otra parte, el óxido de hierro (herrumbre) se resquebraja escamándose y quedando continuamente expuesta la superficie limpia. Esta diferencia en el comportamiento de la corrosión explica por qué los botes hechos de hierro se deterioran rápidamente en el medio ambiente, mientras que los de aluminio tienen una vida casi ilimitada. El método más sencillo de proteger a un metal de la corrosión consiste en recubrirlo con pintura u otro revestimiento protector resistente al agua, que es un reactivo y disolvente importante en los procesos de corrosión.

Otro método para proteger una superficie de hierro consiste en recubrirla con una capa fina de otro metal. El hierro puede recubrirse con cobre por electrólisis o con estaño sumergiendo el hierro en el estaño fundido. En ambos casos el metal subyacente queda protegido solo mientras el recubrimiento permanezca intacto. Si éste se agrieta, como cuando aparecen grietas en un bote «estañado», el hierro queda expuesto y se corroe. El hierro, al ser más activo que el cobre y el estaño, se oxida; la semirreacción de reducción tiene lugar en el recubrimiento (*véanse* las Figuras 20.20d y 20.21).

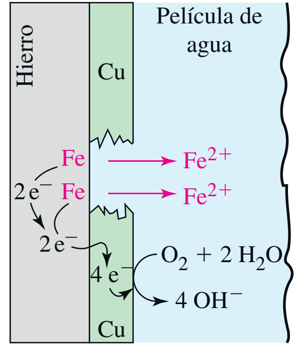
La situación es distinta cuando el hierro se recubre con cinc (hierro galvanizado). El cinc es más activo que el hierro. Si el recubrimiento de cinc se agrieta, el hierro queda todavía protegido. El cinc se oxida en vez del hierro y los productos de la corrosión protegen al cinc evitando que ésta continúe (*véanse* las Figuras 20.20c y 20.21).

Hay otro procedimento utilizado para proteger objetos grandes de hierro y acero en contacto con agua o tierra húmeda como los barcos, tanques de almacenamiento, tuberías y oleoductos, que implica la conexión de un trozo de magnesio, aluminio, cinc u otro metal activo al objeto, ya sea directamente, o por medio de un cable. El metal activo se oxida, disolviéndose lentamente. La superficie de hierro adquiere electrones procedentes de la oxidación del metal activo; el hierro actúa como cátodo y en él se produce una semirreacción de *reducción*. El hierro estará protegido mientras que quede metal activo. Este tipo de protección se llama **protección catódica** y al metal activo se le da el apropiado nombre de *ánodo de sacrificio*. Cada año se utilizan en los Estados Unidos miles de toneladas de magnesio como ánodos de sacrificio.

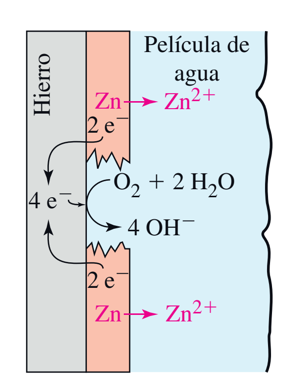


▲ **Clavos galvanizados**

▲ **Ánodos de sacrificio de magnesio**
Las pequeñas barras cilíndricas adosadas a la quilla del barco proporcionan protección catódica contra la corrosión.



(a) Hierro recubierto de cobre



(b) Hierro galvanizado

▲ FIGURA 20.21
Protección del hierro frente a la corrosión electrolítica
En la reacción *anódica*, el metal que se oxida más fácilmente pierde electrones produciéndose iones metálicos. En el caso **(a)** este metal es el hierro; en el caso **(b)** es el cinc. En la reacción *catódica* el gas oxígeno disuelto en una película fina de agua situada sobre el metal se reduce a OH^-. El hierro se oxida en (a), pero no lo hace en (b). Cuando el hierro se corroe, los iones Fe^{2+} y OH^- de las semirreacciones inician las siguientes reacciones secundarias:

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2(s)$$

$$4\,Fe(OH)_2(s) + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3(s)$$

$$2\,Fe(OH)_3(s) \longrightarrow \underset{\text{herrumbre}}{Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)} + H_2O(l)$$

20.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

De los metales: Al, Cu, Ni y Zn, ¿cuál puede actuar como ánodo de sacrificio para el hierro?

20.7 Electrólisis: producción de reacciones no espontáneas

RECUERDE

que las celdas voltaicas o galvánicas y las cubas electrolíticas son dos tipos de celdas encuadradas en la denominación general de *celdas electroquímicas*.

Hasta ahora nos hemos ocupado preferentemente del tipo de celda electroquímica, la celda voltaica o galvánica, en la que una transformación química se utiliza para producir electricidad. Hay otro tipo de celda electroquímica, la **celda o cuba electrolítica**, en la que se utiliza electricidad para que tenga lugar una reacción *no espontánea*. Se denomina **electrólisis** al proceso consistente en aplicar una energía eléctrica para producir una reacción no espontánea.

Examinemos ahora la relación entre las celdas voltaicas y las electrolíticas, volviendo nuestra atención por unos momentos a la celda mostrada en la Figura 20.4. Cuando la celda funciona espontáneamente, los electrones fluyen del cinc al cobre y la transformación química global en la celda voltaica es:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad E^\circ_{cel} = 1{,}103\ V$$

Ahora suponga que conectamos la misma celda a una fuente de electricidad externa de voltaje superior a 1,103 V, como se muestra en la Figura 20.22, es decir, se hace la conexión de manera que se fuerza a los electrones a entrar en el electrodo de cinc (el cátodo) y salir del electrodo de cobre (el ánodo). La reacción global en este caso es la *inversa* de la reacción de la celda voltaica y E°_{cel} es *negativo*.

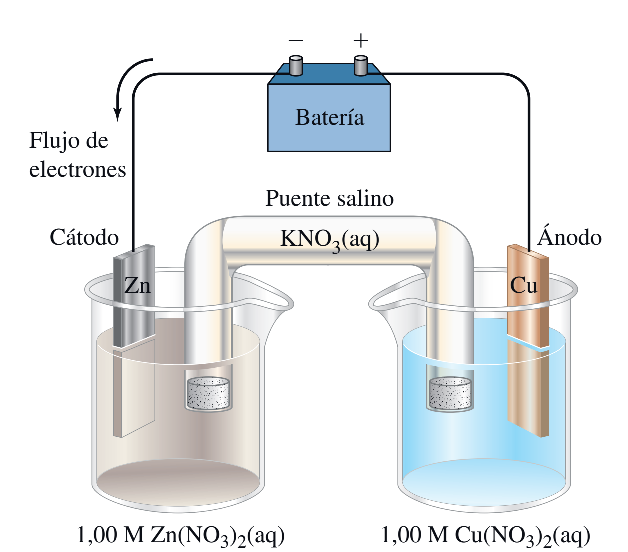
$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \\ \textit{Oxidación:} & Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \end{array}$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -0{,}763\ V - 0{,}340\ V = -1{,}103\ V$$

Se concluye que, al invertirse el sentido del flujo de electrones, la celda voltaica se transforma en una celda electrolítica.

Predicción de las reacciones de electrólisis

Para que la celda de la Figura 20.22 funcione como cuba electrolítica con reactivos y productos en sus estados estándar, se predijo que el voltaje externo tenía que ser superior a 1,103 V.



▶ FIGURA 20.22
Celda o cuba electrolítica
El sentido del flujo de electrones es inverso al de la célula voltaica de la Figura 20.4 y lo mismo sucede con la reacción de la celda. El electrodo de cinc es el *cátodo* y el electrodo de cobre el *ánodo*. La batería debe tener un voltaje superior a 1,103 V para forzar a los electrones a fluir en el sentido inverso (no espontáneo).

20.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué el ánodo en una celda electroquímica es (+) mientras que es (–) en una celda voltaica?

Los términos *ánodo* y *cátodo* no se asignan basándose en las cargas de los electrodos sino en las semirreacciones que tienen lugar en su superficie. Concretamente,

- La *oxidación* siempre tiene lugar en el *ánodo* de una celda electroquímica. Debido a la acumulación de electrones liberados en la semirreacción de oxidación, el ánodo de una celda *voltaica* es (–). El ánodo de una celda o cuba *electrolítica* es (+), puesto que de él se extraen electrones. En ambos tipos de celdas, el ánodo es el electrodo por el que los electrones *abandonan* la celda.
- La *reducción* siempre tiene lugar en el cátodo de una celda electroquímica. Debido a que se *extraen* electrones en la semirreacción de reducción, el cátodo de una celda *voltaica* es (+). El cátodo de una celda *electrolítica* es (–), puesto que se fuerza a los electrones a dirigirse hacia él. En ambos tipos de celdas, el cátodo es el electrodo por el que los electrones *entran* en la celda.

La siguiente tabla resume las relaciones entre una celda voltaica y una celda electrolítica.

	Célula voltaica			Célula electrolítica	
Oxidación:	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	Ánodo (negativo)	*Oxidación:*	$B \longrightarrow B^+ + e^-$	Ánodo (positivo)
Reducción:	$B^+ + e^- \longrightarrow B$	Cátodo (positivo)	*Reducción:*	$A^+ + e^- \longrightarrow A$	Cátodo (negativo)
Global:	$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B$ $\Delta G < 0$ La reacción redox espontánea libera energía		*Global:*	$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$ $\Delta G > 0$ La reacción redox no espontánea absorbe energía para llevarse a cabo	
	El sistema (célula) realiza trabajo sobre los alrededores			Los alrededores (fuente de energía) realizan trabajo sobre el sistema	

Observe que el signo de un electrodo en una célula electrolítica es el mismo del electrodo de la batería al que está conectado.

Podemos hacer cálculos similares para otros procesos de electrólisis. Sin embargo, lo que realmente sucede no siempre se corresponde con estos cálculos. Hace falta tener en cuenta cuatro factores que complican la predicción.

1. El primero es que puede ser necesario un voltaje adicional con respecto al valor calculado, una **sobretensión** o **sobrepotencial**, para conseguir que ocurra una determinada reacción en un electrodo. Las sobretensiones son necesarias para superar interacciones en la superficie del electrodo y son especialmente frecuentes cuando hay implicados gases. Por ejemplo, la sobretensión para la descarga de $H_2(g)$ en un cátodo de mercurio es aproximadamente 1,5 V. Por otra parte, la sobretensión sobre un cátodo de platino es prácticamente cero.
2. Pueden tener lugar reacciones de electrodo competitivas. En la electrólisis del cloruro de sodio *fundido* utilizando electrodos inertes, solo son posibles una oxidación y una reducción.

$$\textit{Reducción:}\quad 2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$$
$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

En la electrólisis del cloruro de sodio *en disolución acuosa* utilizando electrodos inertes, debemos considerar *dos* semirreacciones de oxidación y otras *dos* de reducción.

$$\textit{Reducción:}\quad 2\,Na^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ_{Na^+/Na} = -2{,}71\text{ V} \qquad \textbf{(20.29)}$$

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \qquad E^\circ_{H_2O/H_2} = (-0{,}83\text{ V}) \qquad \textbf{(20.30)}$$

$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad -E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -(1{,}36\text{ V}) \qquad \textbf{(20.31)}$$

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \qquad -E^\circ_{O_2/H_2O} = -(1{,}23\text{ V}) \qquad \textbf{(20.32)}$$

► Se ha escrito un signo *menos* delante del potencial de electrodo en (20.31) y (20.32) para resaltar la tendencia a la *oxidación* en vez de a la reducción.

Se puede eliminar la reacción (20.29) como posible semirreacción de reducción porque a no ser que la sobretensión del $H_2(g)$ sea anormalmente alta, es más fácil reducir el H_2O que el Na^+. Quedan por tanto dos posibilidades para la reacción de la celda.

▲ La electrólisis del agua en $H_2(g)$ y $O_2(g)$ se pone de manifiesto por las burbujas en los electrodos, y los gases que se recogen en los tubos de ensayo invertidos, doble volumen de $H_2(g)$ que de $O_2(g)$.

Semirreacción (20.30) + semirreacción (20.31):

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & 2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \end{array} \qquad \textbf{(20.33)}$$

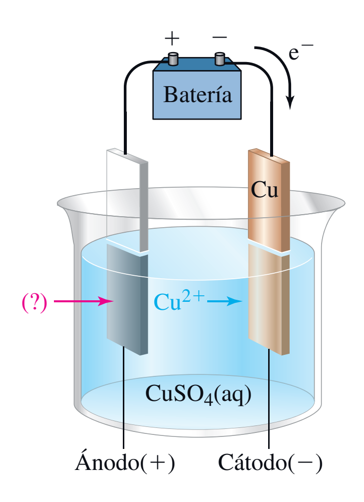
$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -0{,}83\text{ V} - (1{,}36\text{ V}) = -2{,}19\text{ V}$$

Semirreacción (20.30) + semirreacción (20.32):

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,\{2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)\} \\ \textit{Oxidación:} & 2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) \end{array} \qquad \textbf{(20.34)}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{O_2/H_2O} = -0{,}83\text{ V} - (1{,}23\text{ V}) = -2{,}06\text{ V}$$

Se puede esperar que el producto en el *cátodo* en la electrólisis del NaCl(aq) sea $H_2(g)$. En el *ánodo* se puede esperar una mezcla de $Cl_2(g)$ y $O_2(g)$, porque los valores de E°_{cel} en las reacciones (20.33) y (20.34) son similares. Realmente el producto predominante es el $Cl_2(g)$ debido a que el $O_2(g)$ tiene una sobretensión alta comparada con la del $Cl_2(g)$; el $Cl_2(g)$ es prácticamente el único producto en el ánodo.



▲ FIGURA 20.23
Predicción de las reacciones de electrodo en una electrólisis. Ilustración del Ejemplo 20.11
La fuente de electricidad externa (batería) fuerza a los electrones hacia el cátodo de cobre. Los iones Cu^{2+} son atraídos hacia el cátodo donde se reducen a Cu(s). La semirreacción de oxidación depende del metal utilizado como ánodo.

3. Frecuentemente los reactivos *no* están en sus estados *estándar*. En la electrólisis industrial de NaCl(aq), $[Cl^-] \approx 5{,}5$ M, lejos de la actividad unidad ($[Cl^-] \approx 1$ M) supuesta en la semirreacción (20.31). Por consiguiente, $E_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}31$ V (*en vez* de 1,36 V). Además el pH de la semicelda anódica se ajusta a 4 en vez de a la actividad unidad ($[H_3O^+] \approx 1$ M) supuesta en la semirreacción (20.32). Por consiguiente, $E_{O_2/H_2O} = 0{,}99$ V (*en vez* de 1,23 V). El efecto neto de estas condiciones no estándar es favorecer la producción de $O_2(g)$ en el ánodo. Sin embargo en la práctica, el $Cl_2(g)$ formado contiene menos del 1 por ciento de $O_2(g)$. Esto indica el efecto dominante de la gran sobretensión del $O_2(g)$. No es sorprendente que la proporción de $O_2(g)$ aumente considerablemente en la electrólisis del NaCl(aq) muy diluído.
4. La naturaleza de los electrodos es muy importante. Un electrodo *inerte*, como el platino, proporciona una superficie sobre la que tiene lugar la semirreacción de electrólisis, pero los reactivos deben proceder de la disolución de electrolitos. Un *electrodo activo* participa él mismo en la semirreacción de oxidación o reducción. La distinción entre electrodos activos e inertes se examina en la Figura 20.23 y en el Ejemplo 20.12.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Hemos visto cómo calcular el voltaje teórico necesario para producir una electrólisis. Igualmente importantes son los cálculos de las cantidades de reactivos consumidos y productos formados en una electrólisis. Para estos cálculos continuaremos utilizando factores estequiométricos procedentes de la ecuación química, pero hay otro factor que inter-

EJEMPLO 20.12 Predicción de las semirreacciones de electrodo y de la reacción global de una electrólisis

Véase la Figura 20.23. Prediga las reacciones de electrodo y de la reacción global cuando el ánodo está hecho de **(a)** cobre y **(b)** platino.

Planteamiento

En ambos casos debemos decidir los procesos de oxidación y de reducción que sean más probables. El bajo potencial de reducción del Cu^{2+}(aq) hace que sea el proceso más probable en ambos casos. ¿Qué oxidación tiene lugar? Las posibilidades son: **(a)** oxidación del electrodo de cobre (ánodo) ($E° = 0{,}340$ V), oxidación del ion sulfato (2,01 V) y oxidación del agua (1,23 V). Por tanto, el más fácilmente oxidable es el ánodo de cobre. En **(b)**, electrodo de platino es inerte y no es fácilmente oxidable. De los otros dos candidatos, iones sulfato y agua, el agua tiene menor potencial.

Resolución

$$\textit{Reducción:}\quad Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340 \text{ V}$$

(a) En el cátodo tenemos la reducción del Cu^{2+}(aq). En el ánodo, el Cu(s) puede oxidarse a Cu^{2+}(aq), como se representa a continuación:

$$\textit{Oxidación:}\quad Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Si sumamos las semiecuaciones de oxidación y reducción vemos que Cu^{2+}(aq) se cancela. La reacción global de electrólisis es simplemente:

$$Cu(s)[\text{ánodo}] \longrightarrow Cu(s)[\text{cátodo}] \qquad \textbf{(20.35)}$$

$$E°_{cel} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340 \text{ V} - 0{,}340 \text{ V} = 0$$

(b) La oxidación que tiene lugar más rápidamente es la del H_2O, mostrada en la reacción (20.32).

$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$$
$$-E°_{O_2/H_2O} = -1{,}23 \text{ V}$$

La reacción global de electrólisis y su $E°_{cel}$ son:

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Cu(s) + 4\,H^+(aq) + O_2(g) \qquad \textbf{(20.36)}$$

$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{semicelda de reducción}) - E°(\text{semicelda de oxidación}) \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{O_2/H_2O} \\ &= 0{,}340 \text{ V} - 1{,}23 \text{ V} = -0{,}89 \text{ V} \end{aligned}$$

Conclusión

(a) Un pequeño voltaje es suficiente para vencer la resistencia eléctrica del circuito eléctrico en esta electrólisis. Por cada átomo de Cu que se incorpora a la disolución en el ánodo, un electrodo *activo*, se deposita un ion Cu^{2+} como átomo de Cu en el cátodo. El cobre se transfiere del ánodo al cátodo a través de la disolución en forma de Cu^{2+} y la concentración de $CuSO_4$(aq) permanece invariable.

(b) Se requiere un potencial mayor que 0,89 V para electrolizar el agua y depositar cobre. Recuerde que cuando se calculaba $E°_{cel}$ como una *diferencia* entre dos valores de $E°$, los valores de $E°$ eran potenciales de reducción. Como $-E°$ corresponde al potencial de semicelda de un proceso de oxidación, la *diferencia* entre dos potenciales de reducción es equivalente a la *suma* de un potencial de reducción y un potencial de oxidación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice datos de la Tabla 20.1 para predecir los productos probables de la electrólisis del KI(aq) utilizando electrodos de Pt.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué productos son de esperar en la electrólisis de $AgNO_3$(aq) si el ánodo es plata metálica y el cátodo platino?

viene también, la cantidad de carga eléctrica asociada a un mol de electrones. Este factor lo proporciona la constante de Faraday, que puede escribirse como

$$1 \text{ mol } e^- = 96\,485 \text{ C}$$

Generalmente no se puede medir directamente la carga eléctrica, lo que se mide es la intensidad de la corriente. Un *amperio* (A) es la intensidad de corriente eléctrica correspondiente al paso de 1 culombio de carga por segundo (C/s). El producto de intensidad y tiempo proporciona la cantidad total de carga transferida.

$$\text{carga (C)} = \text{intensidad (C/s)} \times \text{tiempo (s)}$$

Para determinar el número de moles de electrones implicados en la reacción de electrólisis se puede escribir

$$\text{número de moles e}^- = \text{intensidad}\left(\frac{\text{C}}{\text{s}}\right) \times \text{tiempo (s)} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,485 \text{ C}}$$

Como se ilustra en el Ejemplo 20.13, para determinar la masa de un producto en una reacción de electrólisis, se puede seguir la siguiente secuencia de conversión.

$$\text{C/s} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{mol e}^- \longrightarrow \text{mol producto} \longrightarrow \text{g producto}$$

EJEMPLO 20.13 Cálculo de las magnitudes que intervienen en las reacciones de electrólisis

El depósito de cobre por electrólisis puede utilizarse para determinar la cantidad de cobre presente en una muestra. La muestra se disuelve para obtener Cu^{2+}(aq), que se electroliza. La semirreacción de reducción en el cátodo es $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$. ¿Cuál es la masa de cobre que se deposita en 1,00 hora con una corriente de 1,62 A?

Planteamiento

Para encontrar la masa de cobre depositado, debemos determinar la cantidad de electrones generados en un tiempo dado. Como sabemos que cada ion cobre(II) precisa dos electrones, se puede calcular la masa conociendo el número de moles de electrones.

Resolución

Primero se puede determinar el número de moles de electrones implicados en la electrólisis de la manera ya indicada.

$$1{,}00 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1{,}62 \text{ C}}{1 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,485 \text{ C}} = 0{,}0604 \text{ mol e}^-$$

La masa de Cu(s) producida en el cátodo por este número de moles de electrones es:

$$\text{masa de Cu} = 0{,}0604 \text{ mol e}^- \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{63{,}5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1{,}92 \text{ g Cu}$$

Conclusión

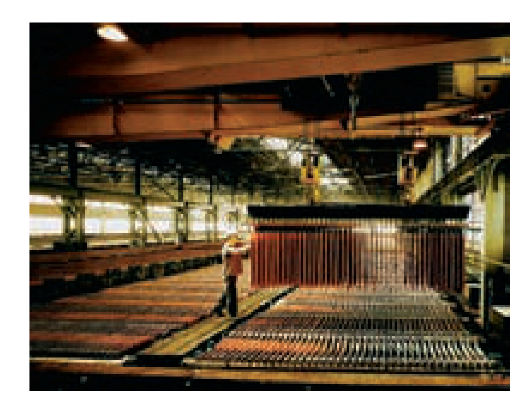
La clave de este cálculo está impresa en azul. Este tipo de conversión es muy similar al utilizado en cálculos estequiométricos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Si después de 5,50 h se depositan en el cátodo de una celda electrolítica 12,3 g de Cu, ¿cuál es la intensidad de la corriente utilizada?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Durante cuánto tiempo tiene que llevarse a cabo la electrólisis del Ejemplo 20.13 utilizando electrodos de Pt y una corriente de 2,13 A para obtener en el ánodo 2,62 L de O_2(g) medidos a 26,2 °C y 738 mmHg de presión?

20.8 Procesos industriales de electrólisis

La industria moderna no podría funcionar como lo hace hoy en día sin las reacciones de electrólisis. Muchos elementos se producen casi exclusivamente por electrólisis, por ejemplo, el aluminio, el magnesio, el cloro y el flúor. Entre los compuestos químicos producidos industrialmente por electrólisis están el NaOH, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Na_2S_2O_8$ y gran número de compuestos orgánicos.



◀ Afino de cobre por electrólisis.

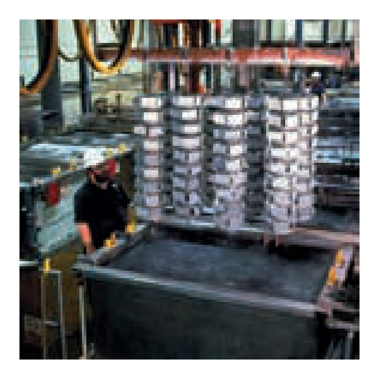
Afino electrolítico

El *afino electrolítico* de metales implica el depósito de metal puro en un cátodo, a partir de una disolución que contiene el ion metálico. El cobre que se obtiene por tostación de sus minerales tiene bastante pureza para algunas aplicaciones como tuberías, pero no la suficiente para aplicaciones que requieren una gran conductividad eléctrica. Para estas últimas hace falta cobre con una pureza superior al 99,5 por ciento. La reacción de electrólisis (20.35) del Ejemplo 20.12 se utiliza para obtener cobre de gran pureza. Se toma como ánodo un trozo de cobre impuro y como cátodo una lámina delgada de cobre metálico puro. Durante la electrólisis, el Cu^{2+} producido en el ánodo se desplaza a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico y sulfato de cobre(II) hasta el cátodo, donde se reduce a Cu(s). El cátodo de cobre puro aumenta su tamaño mientras que el trozo de cobre impuro se consume. Como se indica en el Ejemplo 20.12a, la electrólisis se lleva a cabo a voltaje bajo, entre 0,15 y 0,30 V. En estas condiciones las impurezas de Ag, Au y Pt no se oxidan en el ánodo y se depositan en el fondo de la cuba electrolítica en forma de sedimento de barro, llamado *barro anódico*. El Sn, Bi y Sb se oxidan y precipitan como óxidos o hidróxidos; el Pb se oxida y precipita como $PbSO_4$(s). El As, Fe, Ni, Co y Zn se oxidan pero forman especies solubles en agua. La recuperación de Ag, Au y Pt del barro anódico compensa el coste de la electrólisis.

Depósito electrolítico

En el *depósito o baño electrolítico*, se deposita un baño de un metal sobre otro metal, que suele ser más barato que el primero, por electrólisis. Este procedimiento se lleva a cabo por motivos decorativos o para proteger de la corrosión al segundo metal. Los cubiertos con baño de plata, por ejemplo, consisten en una base de hierro con un recubrimiento fino de plata metálica. En un proceso de depósito electrolítico el objeto a bañar constituye el cátodo de la celda electrolítica. El electrolito contiene iones del metal que constituye el baño. Estos iones son atraídos hacia el cátodo, donde se reducen a átomos metálicos.

En el caso de un baño de cobre, el electrolito suele ser sulfato de cobre y en el caso de un baño de plata, se suele utilizar $K[Ag(CN)_2]$(aq). La concentración de ion plata libre en una disolución del ion complejo $[Ag(CN)_2]^-$(aq) es muy pequeña y el baño electrolítico en estas condiciones proporciona un depósito del metal microcristalino y muy adherente. El cromado o baño de cromo es útil por su resistencia a la corrosión así como por su belleza, con fines decorativos. El acero puede cromarse mediante una disolución acuosa de CrO_3 y H_2SO_4. Sin embargo, el baño obtenido es fino y poroso y tiende a resquebrajarse. En la práctica, primero se baña el acero con una capa fina de cobre o níquel y después se aplica el baño de cromo. Las piezas de máquinaria pueden hacerse resistentes al agua mediante un baño de cromo o cadmio. Algunos plásticos también pueden bañarse. Primero debe hacerse conductor al plástico, por ejemplo recubriéndolo con polvo de grafito. El proceso de depósito electrolítico de cobre sobre plásticos ha sido importante para mejorar la calidad de algunos circuitos microelectrónicos. Los baños electrolíticos se utilizan, en el sentido literal del término, para hacer dinero. La moneda americana de un centavo actual no es completamente de cobre, sino que se hace bañando con cobre un núcleo central de cinc y a continuación se graba esta pieza con baño de cobre, creándose un centavo.



▲ Después del depósito electrolítico, un conjunto de piezas metálicas son extraídas de una disolución de electrolito.

Electrosíntesis

La *electrosíntesis* es un procedimiento para producir sustancias por medio de reacciones de electrólisis. Resulta útil para algunas síntesis que requieren un control cuidadoso de las condiciones de reacción. El dióxido de manganeso se presenta en la naturaleza en forma de *pirolusita*, pero el pequeño tamaño de los cristales y las imperfecciones de la red hacen que este material no sea adecuado para algunas aplicaciones modernas como las baterías alcalinas. La electrosíntesis del MnO_2 se lleva a cabo en una disolución de $MnSO_4$ en $H_2SO_4(aq)$. El $MnO_2(s)$ puro se forma por oxidación del Mn^{2+} sobre un electrodo inerte (como el grafito).

$$\textit{Oxidación:} \quad Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

La reacción catódica es la reducción del H^+ a $H_2(g)$ y la reacción global de la electrólisis es:

$$Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H^+(aq) + H_2(g)$$

La reducción del acrilonitrilo, $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$, a adiponitrilo, $N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N$, sobre un cátodo de plomo es un ejemplo de electrosíntesis en química orgánica. Se elige el plomo como cátodo porque el H_2 tiene un gran sobrepotencial sobre el mismo. En el ánodo se libera oxígeno.

$$\textit{Reducción:} \quad 2\,CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N + 2\,OH^-$$

La importancia comercial de esta electrólisis radica en que el adiponitrilo puede convertirse fácilmente en otros dos compuestos: la hexametilendiamina, $H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$, y el ácido adípico, $HOOCCH_2(CH_2)_2CH_2COOH$. Estos dos compuestos son los monómeros utilizados para fabricar el polímero *nylon 66* (*véase* la página 1253).

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio: proceso cloro-sosa

En el apartado de predicción de reacciones de electrólisis de la Sección 20.7 se describió la electrólisis del NaCl(aq) mediante la semirreacción de reducción (20.30) y la semirreacción de oxidación (20.31).

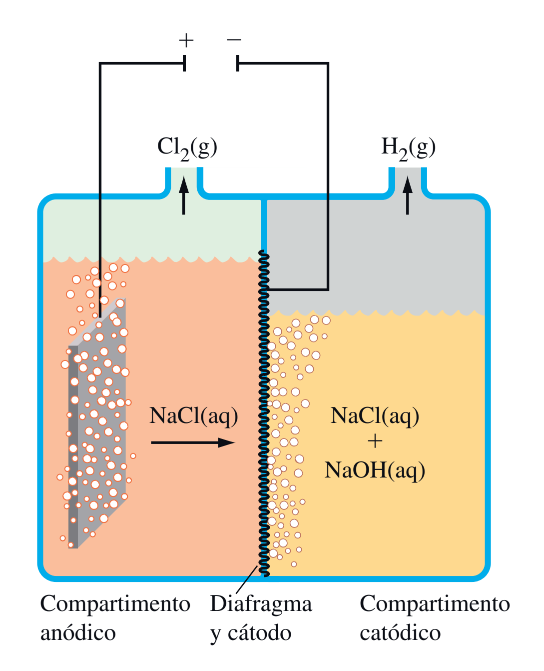
$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{cel} = -2{,}19\text{ V}$$

Cuando esta electrólisis se lleva a cabo a escala industrial se la denomina *proceso cloro-sosa* atendiendo a los nombres de los productos principales: *cloro* y *sosa*, NaOH(aq). El proceso cloro-sosa es uno de los procesos electrolíticos más importantes por el alto valor de estos productos.

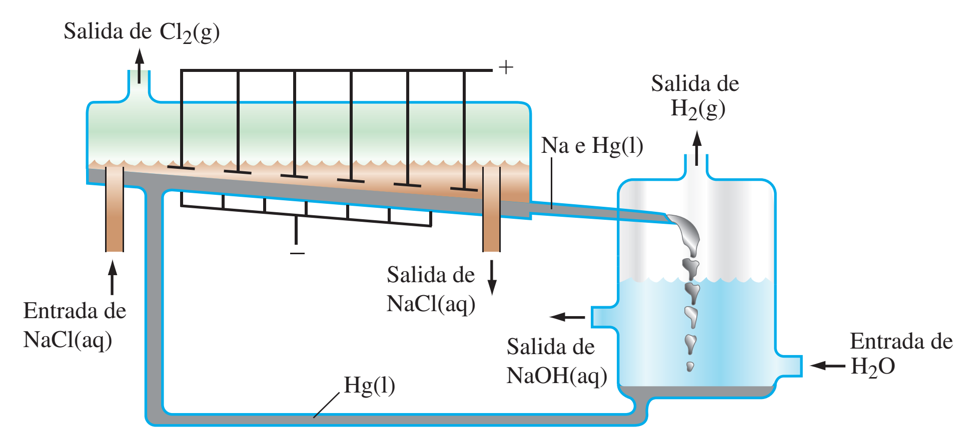
En la *celda con diafragma* de la Figura 20.24, el $Cl_2(g)$ se produce en el compartimento anódico y el $H_2(g)$ y el NaOH(aq) en el compartimento catódico. Si el $Cl_2(g)$ entra en contacto con el NaOH(aq), el Cl_2 se transforma por reacción de dismutación en $ClO^-(aq)$, $ClO_3^-(aq)$ y $C^-(aq)$. La misión del diafragma es evitar este contacto. El NaCl(aq) del compartimento anódico se mantiene a un nivel ligeramente superior al del compartimento catódico. Esto origina un flujo gradual del NaCl(aq) entre ambos compartimentos y reduce el flujo de NaOH(aq) hacia el compartimento anódico. La disolución del compartimento catódico, que contiene aproximadamente 10-12 por ciento de NaOH(aq) y 14-16 por ciento de NaCl(aq), se concentra y se purifica por evaporación de agua y cristalización del NaCl(s). El producto final tiene 50 por ciento de NaOH(aq) y hasta 1 por ciento de NaCl(aq).

El voltaje teórico necesario para la electrólisis es 2,19 V. En realidad se utiliza un voltaje de aproximadamente 3,5 V debido a la resistencia interna de la celda y las sobretensiones en los electrodos. La intensidad de la corriente se mantiene alta, habitualmente es del orden de 1×10^5 A.

El NaOH(aq) producido en la celda con diafragma no es suficientemente puro para algunas aplicaciones, como la producción de rayón. Se alcanza mayor pureza si la electrólisis se lleva a cabo en una celda de mercurio, como la que se muestra en la Figura 20.25. Esta celda se aprovecha de la gran sobretensión para la reducción del $H_2O(l)$ a



◀ FIGURA 20.24
Celda cloro-sosa con diafragma
El ánodo puede ser de grafito o, en la tecnología más moderna, de metal titanio especialmente tratado. El diafragma y el cátodo se fabrican generalmente como una unidad de *composite*, formada por amianto o una mezcla de polímero y amianto depositada sobre una malla de alambre de acero. Actualmente, para evitar el amianto se utiliza un hidrocarburo polifluorado.



▲ FIGURA 20.25
Celda de mercurio para el proceso cloro-sosa
El cátodo es una capa de Hg(l) que fluye en la base del recipiente. Los ánodos, en los que se forma $Cl_2(g)$, están sumergidos en el NaCl(aq) justo por encima del Hg(l). El sodio formado en el cátodo se disuelve en el Hg(l). Esta amalgama de sodio se descompone con agua para producir NaOH(aq) y $H_2(g)$. El Hg(l) regenerado se recicla

$H_2(g)$ y $OH^-(aq)$ en un cátodo de mercurio. La reducción que ocurre en su lugar es la del $Na^+(aq)$ a Na, que se disuelve en el Hg(l) formándose una amalgama (aleación Na-Hg) con aproximadamente 0,5 por ciento de Na en masa.

$$2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow 2\,Na(\text{in Hg}) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{cel} = -3{,}20\text{ V}$$

El NaOH(aq) se forma cuando se extrae de la celda la amalgama de Na y se trata con agua

$$2\,Na(\text{en Hg}) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Hg(l)$$

El mercurio líquido se recicla introduciéndolo de nuevo en la celda electrolítica.

Aunque la celda de mercurio tiene la ventaja de que se produce NaOH(aq) concentrado de gran pureza, tiene algunos inconvenientes. La celda de mercurio requiere un voltaje más alto que la celda con diafragma (aproximadamente 4,5 V en vez de 3,5 V) y la celda de mercurio consume más energía eléctrica, aproximadamente 3400 kWh/tonelada de Cl_2, comparado con 2500 kWh/tonelada de Cl_2 para la celda con diafragma. Otro grave inconveniente es la necesidad de controlar los escapes de mercurio. Las pérdidas

de mercurio, que llegaron en alguna época a alcanzar 200 g Hg por tonelada de Cl_2, han sido reducidas hasta aproximadamente 0,25 g Hg por tonelada de Cl_2 en las plantas ya existentes y hasta la mitad de esta cantidad en las plantas de nueva construcción.

El proceso cloro-sosa ideal debería de tener un bajo consumo de energía y evitar utilizar mercurio. Un tipo de celda que cumple estos requisitos es la *celda de membrana*. En ella se sustituye el diafragma poroso de la Figura 20.24 por una membrana intercambiadora de cationes, generalmente hecha con un polímero fluorocarbonado. La membrana permite el paso entre los compartimentos anódico y catódico de los cationes hidratados (Na^+ y H_3O^+), pero restringe en gran medida el flujo de los iones Cl^- y OH^-. Como resultado, la disolución de hidróxido de sodio producida contiene menos de 50 ppm de ion cloruro contaminante.

www.masteringchemistry.com

Los conceptos de este Capítulo pueden utilizarse para explicar el papel que juegan los iones en la generación de corrientes eléctricas biológicas. Las corrientes eléctricas en los sistemas biológicos se generan por ejemplo en la contracción muscular y la actividad neuronal. El Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 20, en la página web del Mastering Chemistry se titula «Potenciales de membrana» y examina el origen de las corrientes eléctricas biológicas.

Resumen

20.1 Potenciales de electrodo y su medida En una **celda electroquímica,** se transfieren los electrones en la reacción de oxidación-reducción a las tiras de metal llamadas **electrodos**, que los conducen al circuito externo. Las semirreacciones de oxidación y de reducción tienen lugar en zonas separadas, llamadas **semiceldas**. En una semicelda, se introduce un electrodo en una disolución. Los electrodos de dos semiceldas se unen mediante un cable y se establece una conexión eléctrica entre las disoluciones a través de un **puente salino** (Fig. 20.3). La reacción de la celda incluye una oxidación en un electrodo, llamado **ánodo**, y una reducción en el otro, llamado **cátodo**. Una **celda o pila voltaica** (**galvánica**) produce electricidad a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea. La diferencia en potencial eléctrico entre los dos electrodos es el **voltaje de la celda**. La unidad de voltaje es el **voltio (V)**. El voltaje de la celda también se llama **potencial de la celda** o **fuerza electromotriz (fem)** y se designa como $\boldsymbol{E_{cel}}$. El **diagrama de la celda** muestra todos sus componentes de forma simbólica (Expresión 20.4).

20.2 Potenciales estándar de electrodo A la reducción que tiene lugar en un **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**: $2\,H^+(a = 1) + 2\,e^- \xrightarrow{\text{sobre}} H_2(g, 1\text{ bar})$, se le asigna arbitrariamente un potencial nulo. Cada semicelda tiene un **potencial de electrodo estándar**, $E°$, en el que todos los reactivos y productos tienen actividad unidad. Una reacción de semicelda con un potencial de electrodo estándar *positivo* ($E°$) ocurre con más facilidad que la reducción de los iones H^+ en el EEH. Un potencial de electrodo estándar *negativo* indica una menor tendencia a experimentar la reducción. El **potencial estándar de una celda voltaica ($\boldsymbol{E°_{cel}}$)** es la *diferencia* entre $E°$del cátodo y $E°$ del ánodo, es decir, $E°_{cel} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo})$.

20.3 E_{cel}, ΔG y K El valor de $E°_{cel}$ es el voltaje de la celda basado en los potenciales de electrodo estándar. El trabajo eléctrico que se puede obtener de la celda depende del número de electrones involucrados en la reacción, del potencial de la celda y de la **constante de Faraday (*F*)**, que es la carga en culombios de un mol de electrones –96 485 C/mol. Hay una relación importante entre $E°_{cel}$ y $\Delta G°$, exactamente: $\Delta G° = -zFE°_{cel}$. La constante de equilibrio de la reacción en la celda, K, se relaciona con $E°_{cel}$ a través de la expresión: $\Delta G° = -RT \ln K = -zFE°_{cel}$

20.4 E_{cel} en función de las concentraciones La **ecuación de Nernst** relaciona $\boldsymbol{E_{cel}}$ en condiciones *no estándar* con $E°_{cel}$ y con el cociente de la reacción, Q (Ecuación 20.18). Si $E_{cel} > 0$, la reacción de la celda es espontánea en sentido directo para las condiciones indicadas; si $E_{cel} < 0$, la reacción directa es *no espontánea*. Una **celda de concentración** consiste en dos semiceldas con los mismos electrodos y diferente concentración en las disoluciones.

20.5 Baterías y pilas: obtención de electricidad por medio de reacciones químicas Entre las aplicaciones importantes de las celdas voltaicas están varios sistemas de baterías. Una **batería** almacena energía química de forma que puede liberarse en forma de energía. Las baterías constan de una o más celdas voltaicas y se dividen en tres tipos: **primarias** (Leclanché), **secundarias** (acumulador de plomo, baterías de plata-cinc, nicad y de ion litio) y **de flujo** o **celdas de combustible**, en las que los reactivos, como el hidrógeno y el oxígeno, fluyen continuamente hacia la batería y la energía química se convierte en energía eléctrica.

20.6 Corrosión: celdas voltaicas no deseadas La electroquímica juega un papel clave en la corrosión y su control. Las semirreacciones de oxidación se producen en regiones anódicas y las de reducción en regiones catódicas. La **potección catódica** se produce cuando un metal más activo se sujeta al metal que se desea proteger de la corrosión. El metal más activo

es el ánodo de sacrificio que se oxida preferentemente, protegiendo al metal, que es el cátodo en el que ocurren las inocuas reacciones de reducción.

20.7 Electrólisis: producción de reacciones no espontáneas En la **electrólisis** se produce una reacción química no espontánea cuando los electrones de una fuente externa son forzados a fluir en sentido contrario al que tendrían si fluyeran espontáneamente. La celda electroquímica en la que se produce la electrólisis se denomina **celda** o **cuba electrolítica**. Los valores de $E°$ se utilizan para establecer el voltaje teórico necesario para una electrólisis. A veces, particularmente cuando se desprende un gas en el electrodo, el voltaje necesario para una reacción de electrodo excede el valor de $E°$. El voltaje adicional necesario se llama **sobrepotencial**. Las cantidades de reactivos y productos implicados en una electrólisis se pueden calcular a partir de la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la cuba electrolítica. La constante de Faraday se utiliza en estos cálculos.

20.8 Procesos industriales de electrólisis La electrólisis tiene muchas aplicaciones industriales como el depósito electrolítico de metales, el afino electrolítico y la producción de sustancias como NaOH(aq), H_2(g) y Cl_2(g).

Ejemplo de recapitulación

Se conectan como sigue dos celdas electroquímicas:

Celda A

$Zn(s)|Zn^{2+}(0,85\ M)||Cu^{2+}(1,10\ M)|Cu(s)$

$Zn(s)|Zn^{2+}(1,05\ M)||Cu^{2+}(0,75\ M)|Cu(s)$

Celda B

(a) ¿En qué sentido fluyen los electrones, según la flecha roja o la azul?

(b) ¿Cuál es el valor de las concentraciones iónicas en las semiceldas cuando cesa el paso de corriente?

Planteamiento

Las dos celdas solo difieren en sus concentraciones iónicas y tienen por tanto el mismo valor de $E°_{cel}$ pero distintos valores de E_{cel}. En el apartado **(a)** utilice la ecuación de Nernst (Ecuación 20.18) para determinar la celda con mayor E_{cel}, funcionando como una celda voltaica. Esto establecerá el sentido de flujo de los electrones. En el apartado **(b)** escriba y resuelva una ecuación que relacione la concentración de iones con las condiciones en que las dos celdas tengan el mismo voltaje pero estando en oposición entre ellas; no se produce corriente electrica global.

Resolución

(a) En las dos celdas, el cinc es el ánodo y el cobre el cátodo; y la reacción es

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Los valores de E_{cel} vienen dados por la ecuación de Nernst:

$$E_{cel} = E°_{cel} - (0,0592/2)\log[Zn^{2+}]/[Cu^{2}] \quad \textbf{(20.37)}$$

Observe que para la celda A,

$$[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 0,85\ M/1,10\ M < 1 \qquad \log[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] < 0, \text{ y } E_{cel} > E°_{cel}$$

Para la celda B

$$[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1,05\ M/0,75\ M > 1 \qquad \log[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] > 0, \text{ y } E_{cel} < E°_{cel}$$

El voltaje de la celda A es superior al de la celda B.

Al conectar las celdas como se muestra en el diagrama, la celda A es la *celda voltaica* y la celda B es la *cuba electrolítica*. Hay una fem de la celda B que contrarresta la de la celda A, pero el balance es un flujo de electrones en la dirección de las flechas rojas.

(b) Al fluir los electrones entre las celdas, la reacción global de la celda A hace que $[Zn^{2+}]$ aumente y $[Cu^{2+}]$ y E_{cel} disminuyan. La reacción global de la celda B hace que $[Zn^{2+}]$ disminuya y $[Cu^{2+}]$ aumente y que aumente la fem que contrarresta a la A. El flujo de electrones cesa cuando esta fem de la celda B iguala a E_{cel} de la celda A.

En este momento pueden escribirse las representaciones de las celdas A y B en función de x, *cambio* que debe haber en las concentraciones para alcanzar el equilibrio, como

Celda A: $Zn(s)|Zn^{2+}(0,85 + x)\ M||Cu^{2+}(1,10 - x)\ M|Cu(s)$

Celda B: $Zn(s)|Zn^{2+}(1,05 - x)\ M||Cu^{2+}(0,75 + x)\ M|Cu(s)$

Ahora se puede obtener E_{cel} de ambas celdas utilizando la Ecuación (20.37).

$$\textit{Celda A:}\quad E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2}\log\frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)} \qquad \textit{Celda B:}\quad E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2}\log\frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

Igualando entre sí ambas expresiones y simplificando términos como E°_{cel} y (0,0592 V)/2 se obtiene:

$$\log\frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)} = \log\frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

Como los logaritmos de los dos lados deben ser iguales, también las cantidades de los dos lados deben ser iguales:

$$\frac{(0{,}85 + x)}{(1{,}10 - x)} = \frac{(1{,}05 - x)}{(0{,}75 + x)}$$

La ecuación se resuelve como una ecuación de segundo grado:

$$(0{,}85 + x)(0{,}75 + x) = (1{,}10 - x)(1{,}05 - x)$$

El término x^2 de cada lado se cancela:

$$0{,}64 + 1{,}60x + \cancel{x^2} = 1{,}16 - 2{,}15x + \cancel{x^2}$$
$$0{,}64 + 1{,}60x = 1{,}16 - 2{,}15x$$

Resolviendo se obtiene: $3{,}75x = 0{,}52$ y $x = 0{,}14$

Al cesar el flujo de electrones las concentraciones iónicas son las siguientes:

Celda A: $[Zn^{2+}] = 0{,}99$ M; $[Cu^{2+}] = 0{,}96$ M. *Celda B:* $[Zn^{2+}] = 0{,}91$ M; $[Cu^{2+}] = 0{,}89$ M.

Conclusión

Una vez establecido el sentido del flujo de electrones, es posible decidir en qué celda aumentará $[Zn^{2+}]$ y en cuál disminuirá. En el equilibrio los potenciales de las dos celdas se harán iguales. Podemos afirmar que las concentraciones iónicas son correctas porque $0{,}99/0{,}96 \approx 0{,}91/0{,}89$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Las celdas de combustible usan la reacción del $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para dar $H_2O(l)$. Frecuentemente el $H_2(g)$ se obtiene de la reacción entre el vapor de agua e hidrocarburos, por ejemplo: $C_3H_8(g) + 3\,H_2O(g) \longrightarrow 3\,CO(g) + 7\,H_2(g)$. Una posible celda convertirá, en el futuro, directamente un hidrocarburo como el propano, en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

Utilice los datos de la Tabla 20.1 y el Apéndice D para determinar E° para la reducción de $CO_2(g)$ a $C_3H_8(g)$ en medio ácido.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La batería aluminio-aire puede usarse en el futuro para mover automóviles. Es una *batería de flujo* en la que la oxidación ocurre en un ánodo de aluminio y la reducción en un cátodo de carbono-aire. El electrolito es NaOH(aq) y el producto final de la reacción es $Al(OH)_3(s)$ que se va eliminando a medida que se va formando. La batería se mantiene operativa mientras suministremos trozos de Al al ánodo y agua; el oxígeno se toma del aire (*véase* la Figura 20.18). La batería puede mover un automóvil varios cientos de kilómetros entre carga y carga. El $Al(OH)_3(s)$ que se produce puede reducirse de nuevo a Al en una planta manufactora.

(a) En la práctica, el Al^{3+} producido en el ánodo no precipita como $Al(OH)_3(s)$ porque, en presencia de NaOH(aq) se obtiene como ion complejo $[Al(OH)_4]^-$. El $Al(OH)_3(s)$ se precipita a partir del electrolito circulante, *fuera* de la batería. Escriba las posibles ecuaciones de las semiceldas de oxidación y de reducción, así como la ecuación global de la batería.

(b) El voltaje teórico de esta batería es +2,73 V. Con esta información y la de la Tabla 20.1, obtenga E° para la reducción

$$[Al(OH)_4]^- + 3\,e^- \longrightarrow Al(s) + 4\,OH^- \quad E^\circ = ?$$

(c) Sabiendo que E°_{cel} para la reacción es +2,73 V, que $\Delta_f G^\circ[OH^-(aq)] = -157$ kJ mol^{-1}, y que $\Delta_f G^\circ[H_2O(l)] = -237{,}2$ kJ mol^{-1}, determine la variación de energía Gibbs de formación, $\Delta_f G^\circ$, del ion aluminato, $[Al(OH)_4]^-$.

(d) ¿Qué masa de aluminio se consume si se extrae una corriente de 10,0 A durante 4,00 h?

Ejercicios

(Utilice los datos de la Tabla 20.1 y el Apéndice D cuando sea necesario)

Potenciales estándar de electrodo

1. A partir de las siguientes observaciones estime el valor de $E°$ para la semirreacción $M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)$.
(a) El metal M reacciona con $HNO_3(aq)$, pero no con HCl(aq); M desplaza al $Ag^+(aq)$ pero no desplaza al $Cu^{2+}(aq)$
(b) El metal M reacciona con HCl(aq) formándose $H_2(g)$, pero no desplaza ni al $Zn^{2+}(aq)$ ni al $Fe^{2+}(aq)$.

2. Se le encarga calcular $E°$ para la semirreacción $In^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow In(s)$. No dispone de ningún equipamiento eléctrico, pero tiene todos los metales de la Tabla 20.1 y disoluciones acuosas de sus iones, así como In(s) e $In^{3+}(aq)$. Describa los experimentos que haría y la precisión que esperaría para el resultado.

3. $E°_{cel} = 0{,}201$ V para la reacción

$$3\,Pt(s) + 12\,Cl^-(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 3[PtCl_4]^{2-}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

¿Cuál es el valor de $E°$ para la reducción del $[PtCl_4]^{2-}$ a Pt en medio ácido?

4. Dado que $E°_{cel} = 3{,}20$ V para la reacción

$$2\,Na(en\ Hg) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

¿Cuál es el valor de $E°$ para la reducción $2\,Na^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(en\ Hg)$?

5. Sabiendo que para la batería aluminio-aire $E°_{cel}$ es 2,71 V, ¿cuál es el valor de $E°$ para la semirreacción de reducción $[Al(OH)_4]^-(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s) + 4\,OH^-(aq)$?
[*Sugerencia:* utilice la reacción de celda (20.28).]

6. El valor teórico de $E°_{cel}$ para la celda de combustible metano-oxígeno es 1,06 V. ¿Cuál es el valor de $E°$ para la semirreacción de reducción $CO_2(g) + 8\,H^+(aq) + 8\,e^- \longrightarrow CH_4(g) + 2\,H_2O(l)$?
[*Sugerencia:* utilice la reacción de celda (20.27).]

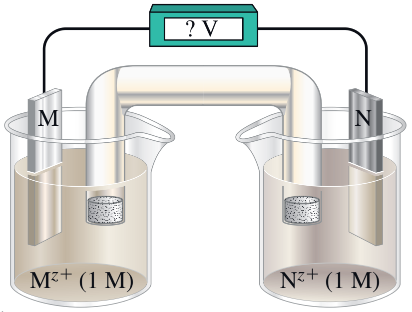
7. El siguiente esquema de una celda voltaica está formada por dos electrodos estándar de dos metales, M y N:

$$M^{z+}(aq) + z\,e^- \longrightarrow M(s) \qquad E°_{M^{z+}/M}$$
$$N^{z+}(aq) + z\,e^- \longrightarrow N(s) \qquad E°_{N^{z+}/N}$$

Utilice los potenciales estándar de reducción de estas semirreacciones, para contestar las preguntas a continuación.

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$
$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$$

(a) ¿Qué par de estas semirreacciones conducen a la celda con mayor potencial positivo? Calcule su valor. ¿Cuál actúa como cátodo y cuál como ánodo?
(b) ¿Qué par de estas semirreacciones conducen a la celda con menor potencial positivo? Calcule su valor. ¿Cuál actúa como cátodo y cuál como ánodo?



8. Dadas las siguientes semirreacciones y sus potenciales estándar de reducción, conteste las preguntas a continuación.

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) + 4\,NH_3(aq) \qquad E° = -1{,}015\ V$$
$$Ti^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Ti^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}37\ V$$
$$VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) + H_2O(l) \qquad E° = 0{,}340\ V$$
$$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(aq) \qquad E° = -0{,}14\ V$$

(a) ¿Qué par de estas semirreacciones conducen a la celda con mayor potencial positivo? Calcule su valor. ¿Cuál actúa como cátodo y cuál como ánodo?
(b) ¿Qué par de estas semirreacciones conducen a la celda con menor potencial positivo? Calcule su valor. ¿Cuál actúa como cátodo y cuál como ánodo?

Predicción de reacciones de oxidación-reducción

9. El Ni^{2+} tiene un potencial de reducción más positivo que el Cd^{2+}.
(a) ¿Qué ion es más fácilmente reducible a metal?
(b) ¿Qué metal, Ni o Cd, es más fácilmente oxidable?

10. Teniendo en cuenta sus potenciales estándar de reducción, establezca qué metal de cada una de las siguientes parejas, es un agente reductor más fuerte:
(a) sodio o potasio
(b) magnesio o bario

11. Suponga que reactivos y productos están en sus estados estándar y utilice los datos de la Tabla 20.1 para predecir si cada una de las siguientes reacciones transcurre espontáneamente en sentido directo.
(a) $Sn(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + Pb(s)$
(b) $Cu^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow Cu(s) + I_2(s)$
(c) $4\,NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,O_2(g) + 4\,NO(g) + 2\,H_2O(l)$
(d) $O_3(g) + Cl^-(aq) \longrightarrow OCl^-(aq) + O_2(g)$ (medio básico)

12. Para la semirreacción de reducción $Hg_2^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l)$, $E° = 0{,}797$ V. ¿Reaccionará el Hg(l) con HCl(aq) disolviéndose? ¿y con $HNO_3(aq)$? Justifique su respuesta.

13. Utilice los datos de la Tabla 20.1 para predecir si, de modo apreciable
(a) el Mg(s) desplazará al Pb^{2+} en disolución acuosa
(b) el Sn(s) reaccionará con HCl 1 M disolviéndose;
(c) el SO_4^{2-} oxidará al Sn^{2+} en medio ácido a Sn^{4+};

(d) el MnO_4^-(aq) oxidará al H_2O_2(aq) a O_2(g) en medio ácido;
(e) el I_2 desplazará al Br^-(aq) produciéndose Br_2(l).

14. Para la reacción $Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$ con $E^\circ_{cel} = 0,02$ V. Si se añade Co(s) a una disolución con $[Ni^{2+}] = 1$ M, ¿es de esperar que la reacción transcurra por completo? Justifique su respuesta.

15. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en medio ácido es un buen agente oxidante. ¿Cuáles de las siguientes oxidaciones pueden llevarse a cabo con el ion dicromato en medio ácido? Justifique su respuesta.
(a) Sn^{2+}(aq) a Sn^{4+}(aq)
(b) I_2(s) a IO_3^-(aq)
(c) Mn^{2+}(aq) a MnO_4^-(aq)

16. El potencial estándar de electrodo, para la reducción del Eu^{3+}(aq) a Eu^{2+}(aq) es −0,43 V. Utilice los datos del Apéndice D para determinar cuál de los siguientes agentes reductores es capaz de reducir el Eu^{3+}(aq) a Eu^{2+}(aq) en condiciones estándar: Al(s), Co(s), H_2O_2(aq), Ag(s), $H_2C_2O_4$(aq).

17. Prediga si los siguientes metales se disolverán en el ácido indicado. En caso de tener lugar una reacción, escriba las ecuaciones iónicas globales de la misma. Suponga que reactivos y productos están es sus estados estándar. **(a)** Ag en HNO_3(aq); **(b)** Zn en HI(aq); **(c)** Au en HNO_3(aq) (para el par Au^{3+}/Au, $E^\circ = 1,52$ V).

18. Prediga si de modo apreciable
(a) el Fe(s) desplazará al Zn^{2+}(aq);
(b) el MnO_4^- oxidará al Cl^-(aq) a Cl_2(g) en medio ácido;
(c) la Ag(s) reaccionará con HCl(aq) 1 M;
(d) el O_2(g) oxidará al Cl^-(aq) a Cl_2(g) en medio ácido.

Celdas galvánicas

19. Escriba las reacciones para las celdas electroquímicas cuyos esquemas se dan a continuación y utilice los datos de la Tabla 20.1 para calcular E°_{cel} de cada una de las reacciones.
(a) $Al(s)|Al^{3+}(aq)||Sn^{2+}(aq)|Sn(s)$
(b) $Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)$
(c) $Cr(s)|Cr^{2+}(aq)||Au^{3+}(aq)|Au(s)$
(d) $Pt(s)|O_2(g)|H^+(aq)||OH^-(aq)|O_2(g)|Pt(s)$

20. Escriba las semirreacciones, y la ecuación química ajustada para las celdas cuyos esquemas se dan a continuación. Utilice los datos de la Tabla 20.1 y del Apéndice D para determinar E°_{cel} para cada reacción.
(a) $Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Cu^+(aq)|Cu(s)$
(b) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(aq)||Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag(s)$
(c) $Pt|Ce^{4+}(aq), Ce^{3+}(aq)||I^-(aq), I_2(s)|C(s)$
(d) $U(s)|U^{3+}(aq)||V^{2+}(aq)|V(s)$

21. Utilice los datos del Apéndice D para determinar el potencial estándar de las siguientes reacciones. ¿Cuáles ocurrirán espontáneamente?
(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + 2\,F^-(aq)$
(b) $Cu(s) + Ba^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Ba(s)$
(c) $3\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(aq)$
(d) $Hg(l) + HgCl_2(aq) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$

22. Para cada uno de los siguientes ejemplos haga un esquema de la celda voltaica que utiliza la reacción indicada. Indique el ánodo, cátodo y el sentido del flujo de electrones; escriba una ecuación ajustada para la reacción de la celda y calcule E°_{cel}.
(a) $Cu(s) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$
(b) El Pb^{2+}(aq) es desplazado de la disolución por el Al(s).
(c) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq) + O_2(g) + H^+(aq)$
(d) $Zn(s) + H^+ + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + H_2O(l) + NO(g)$

23. Utilice los datos del Apéndice D para determinar el potencial estándar de las siguientes reacciones. ¿Cuáles ocurrirán espontáneamente?
(a) $Fe^{3+}(aq) + Ag(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq)$
(b) $Sn(s) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\,Sn^{2+}(aq)$
(c) $2\,Hg^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) + Br_2(l)$
(d) $2\,NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

24. Haga el esquema de la celda y calcule el valor de E°_{cel} para una celda en la que
(a) El Cl_2(g) se reduce a Cl^-(aq) y el Fe(s) se oxida a Fe^{2+}(aq);
(b) El ion Ag^+(aq) es desplazado de la disolución por el Zn(s);
(c) La reacción de la celda es $2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$;
(d) Se produce $MgBr_2$(aq) a partir de Mg(s) y Br_2(l).

ΔG°, E°_{cel} y K

25. Determine los valores de ΔG° para las siguientes reacciones que tienen lugar en celdas voltaicas.
(a) $2\,Al(s) + 3\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Cu(s)$
(b) $O_2(g) + 4\,I^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,I_2(s)$
(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,Ag(s) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 6\,Ag^+(aq) + 7\,H_2O(l)$

26. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones y determine el valor de K a 25 °C. Utilice los datos de la Tabla 20.1
(a) $2\,V^{3+}(aq) + Ni(s) \longrightarrow 2\,V^{2+}(aq) + Ni^{2+}(aq)$
(b) $MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g)$
(c) $2\,OCl^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + O_2(g)$ (medio básico)

27. Para la reacción

$$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,Ce^{3+}(aq) \longrightarrow 5\,Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$$

utilice los datos de la Tabla 20.1 y determine **(a)** E°_{cel} **(b)** ΔG°; **(c)** K; **(d)** si la reacción transcurre por completo cuando los reactivos y los productos están inicialmente en sus estados estándar.

28. Para la siguiente reacción que tiene lugar en una celda voltaica

$$Pt|Pb^{4+}(aq), Pb^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)|C(s)$$

utilice los datos del Apéndice D y determine **(a)** la ecuación para la reacción de la celda; **(b)** E°_{cel} **(c)** ΔG°; **(d)** K; **(e)** si la reacción transcurre por completo cuando los reactivos y los productos están inicialmente en sus estados estándar.

29. Para la reacción $2\ Cu^{+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\ Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$, $E^\circ_{cel} = -0{,}0050$ V,
(a) ¿Puede prepararse una disolución a 298 K que sea 0,500 M en cada uno de los iones?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

30. Para la reacción $2\ H^{+}(aq) + BrO_4^{-}(aq) + 2\ Ce^{3+}(aq) \longrightarrow BrO_3^{-}(aq) + 2\ Ce^{4+}(aq) + H_2O(l)$, $E^\circ_{cel} = -0{,}017$ V
(a) ¿Puede prepararse una disolución a 298 K que tenga $[BrO_4^{-}] = [Ce^{4+}] = 0{,}675$ M, $[BrO_3^{-}] = [Ce^{3+}] = 0{,}600$ M y pH = 1?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

31. Utilice datos termodinámicos del Apéndice D para calcular un voltaje teórico de la pila de botón plata-cinc descrita en la Sección 20.5.

32. El voltaje teórico de la batería aluminio-aire es $E^\circ_{cel} = 2{,}71$ V. Utilice los datos del Apéndice D y la Ecuación (20.28) para determinar $\Delta_f G^\circ$ para el $[Al(OH)_4]^{-}$.

33. Usando el método descrito en la Sección 20.3 para combinar semirreacciones de reducción determine $E^\circ_{IrO_2/Ir}$, sabiendo que $E^\circ_{Ir^{3+}/Ir} = 1{,}156$ V y $E^\circ_{IrO_2/Ir^{3+}} = 0{,}223$ V.

34. Determine $E^\circ_{MoO_2/Mo^{3+}}$, sabiendo que $E^\circ_{H_2MoO_2/MoO_2} = 0{,}646$ V y $E^\circ_{H_2MoO_4/Mo^{3+}} = 0{,}428$ V. (*Véase* la Sección 20.3.)

Dependencia de la concentración de E_{cel}. Ecuación de Nernst

35. Una celda voltaica representada por el siguiente diagrama tiene $E_{cel} = 1{,}250$ V. ¿Cuál será el valor de $[Ag^{+}]$ en la celda?

$$Zn(s)|Zn^{2+}(1{,}00\ M)||Ag^{+}(x\ M)|Ag(s)$$

36. Para la celda representada en la Figura 20.11, ¿cuál será el valor de E_{cel} cuando la disolución de concentración desconocida de la semicelda de la izquierda **(a)** tiene pH = 5,25; **(b)** es 0,0103 M en HCl; **(c)** es 0,158 M en $HC_2H_3O_2$ ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$)?

37. Utilice la Ecuación de Nernst y la Tabla 20.1 para calcular E_{cel} de las siguientes celdas:
(a) $Al(s)|Al^{3+}(0{,}18\ M)||Fe^{2+}(0{,}85\ M)|Fe(s)$
(b) $Ag(s)|Ag^{+}(0{,}34\ M)||Cl^{-}(0{,}098\ M), Cl_2(g, 0{,}55\ atm)|Pt(s)$

38. Utilice la Ecuación de Nernst y los datos del Apéndice D para calcular E_{cel} de las siguientes celdas:
(a) $Mn(s)|Mn^{2+}(0{,}40\ M)||Cr^{3+}(0{,}35\ M), Cr^{2+}(0{,}25\ M)|Pt(s)$
(b) $Mg(s)|Mg^{2+}(0{,}016\ M)||[Al(OH)_4]^{-}(0{,}25\ M), OH^{-}(0{,}042\ M)|Al(s)$

39. Teniendo en cuenta las semirreacciones de reducción del Apéndice D, proporcione explicaciones aceptables para las siguientes observaciones.
(a) Para algunas semirreacciones E depende del pH y para otras no.
(b) Si aparece H^{+} en una semiecuación, está en el lado *izquierdo*.
(c) Si aparece OH^{-} en una semiecuación, está en el lado *derecho*.

40. Escriba una ecuación para representar la oxidación del $Cl^{-}(aq)$ a $Cl_2(g)$ mediante $PbO_2(s)$ en medio ácido. ¿Tendrá lugar espontáneamente esta reacción en sentido directo si todos los otros reactivos y productos están en sus estados estándar y **(a)** $[H^{+}] = 6{,}0$ M; **(b)** $[H^{+}] = 1{,}2$ M; **(c)** pH = 4,25? Justifique su respuesta.

41. Si $[Zn^{2+}]$ se mantiene en 1,0 M,
(a) ¿cuál es el valor mínimo de $[Cu^{2+}]$ para que la reacción (20.3) sea espontánea en sentido directo?
(b) ¿puede decirse que el Zn(s) desplace por completo al $Cu^{2+}(aq)$? Razone su respuesta.

42. ¿Puede desplazar por completo el estaño metálico al Pb(s) de una disolución 1,0 M de $Pb(NO_3)_2$? Razone su respuesta.

43. Se construye una celda de concentración con dos electrodos de hidrógeno, uno inmerso en una disolución con $[H^{+}] = 1{,}0$ M y otro en una disolución 0,65 M de KOH.
(a) Determine E_{cel} para la reacción que tiene lugar.
(b) Compare este valor de E_{cel} con E° para la reducción de H_2O a $H_2(g)$ en medio básico y explique la relación entre ambos.

44. Si se sustituye la disolución 0,65 M de KOH del Ejercicio 43 por NH_3 0,65 M,
(a) ¿será E_{cel} mayor o menor que en la celda con KOH 0,65 M?
(b) ¿cuál será el valor de E_{cel}?

45. Se construye la siguiente celda voltaica.

$$Ag(s)|Ag^{+}(sat\ Ag_2CrO_4)||Ag^{+}(0{,}125\ M)|Ag(s)$$

¿Cuál será el valor de E_{cel}? Producto de solubilidad del Ag_2CrO_4, $K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-12}$.

46. Se construye la siguiente celda voltaica con $E_{cel} = 0{,}180$ V.

$$Ag(s)|Ag^{+}(sat\ Ag_3PO_4)||Ag^{+}(0{,}140\ M)|Ag(s)$$

¿Cuál será el valor de K_{sp} para el Ag_3PO_4?

47. Para la celda voltaica

$$Sn(s)|Sn^{2+}(0{,}075\ M)||Pb^{2+}(0{,}600\ M)|Pb(s)$$

(a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?
(b) Si se permite que la celda opere espontáneamente, ¿E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razone su respuesta.
(c) ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[Pb^{2+}]$ haya disminuido hasta 0,500 M?
(d) ¿Cuál será el valor de $[Sn^{2+}]$ cuando $E_{cel} = 0{,}020$ V?
(e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{cel} = 0$?

48. Para la celda voltaica

$$Ag(s)|Ag^{+}(0{,}015\ M)||Fe^{3+}(0{,}055\ M),\ \ Fe^{2+}(0{,}045\ M)|Pt(s)$$

(a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?
(b) Según funciona la celda, ¿E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razone su respuesta.
(c) ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[Ag^{+}]$ haya aumentado hasta 0,020 M?
(d) ¿Cuál será el valor de $[Ag^{+}]$ cuando $E_{cel} = 0{,}010$ V?
(e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{cel} = 0$?

49. Demuestre que la oxidación de $Cl^{-}(aq)$ a $Cl_2(g)$ por el $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ en medio ácido no se produce espontáneamente cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar. Explique por qué se puede utilizar a pesar de ello este método para producir $Cl_2(g)$ en el laboratorio. ¿Qué condiciones experimentales utilizaría?

50. Deduzca la ecuación ajustada de la reacción que ocurre en la celda:

$$Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Fe^{3+}(aq),\ Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$$

(a) Si $E^{\circ}_{cel} = 1{,}21$ V, calcule ΔG° y la constante de equilibrio para la reacción.
(b) Utilice la ecuación de Nernst para determinar el potencial de la celda:

$$Fe(s)|Fe^{2+}(aq,\ 1{,}0 \times 10^{-3}\ M)||Fe^{3+}(aq,\ 1{,}0 \times 10^{-3}\ M),\ Fe^{2+}(aq,\ 0{,}10\ M)|Pt(s)$$

(c) A la vista de **(a)** y **(b)**, ¿será posible observar la dismutación del Fe^{2+} en Fe^{3+} y Fe, en condiciones estándar?

Baterías y celdas de combustible

51. La batería redox hierro-cromo utiliza la reacción

$$Cr^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$$

que tiene lugar en un ánodo de cromo y un cátodo de hierro.
(a) Haga un esquema de la celda de esta batería.
(b) Calcule el voltaje teórico de la batería.

52. *Véase* la pila Leclanché de la Sección 20.5.
(a) Combine las ecuaciones escritas para la pila Leclanché en una sola ecuación global.
(b) Sabiendo que el voltaje de la pila Leclanché es 1,55 V, determine los potenciales de electrodo, *E*, para las dos semirreacciones. ¿Por qué estos valores son solo estimaciones?

53. ¿Cuál es el voltaje teórico estándar, E°_{cel}, de cada una de las siguientes celdas voltaicas: **(a)** la celda de combustible hidrógeno-oxígeno descrita por la Ecuación (20.26); **(b)** la batería aire-cinc; **(c)** la batería magnesio-yodo?

54. Para la pila Leclanché alcalina de la Sección 20.5,
(a) escriba la reacción global de la celda.
(b) determine E°_{cel} para la reacción de la celda.

55. Una de las ventajas de la batería aluminio-aire con respecto a las de hierro-aire y cinc-aire es su mayor transferencia de carga por unidad de masa de metal consumida. Demuestre la verdad de esta afirmación. Suponga que en las baterías de aire el cinc y el hierro se oxidan a sus estados de oxidación +2.

56. Describa como construiría baterías con los siguientes voltajes: **(a)** 0,10 V; **(b)** 2,5 V; **(c)** 10,0 V. Concrete todo lo posible: los electrodos y las concentraciones de las disoluciones que utilizaría y si la batería consistiría de una sola celda o de dos o más celdas conectadas en serie.

57. Las baterías de litio, que son diferentes de las de ion litio, utilizan litio metal en un electrodo y carbono en contacto con MnO_2 en una pasta de KOH, en el otro. El electrolito es perclorato de litio en un disolvente no acuoso, y la construcción es similar a la batería de plata. Las semirreacciones incluyen la oxidación del litio y la reacción:

$$MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow Mn(OH)_3(s) + OH^{-}(aq) \qquad E^{\circ} = -0{,}20\ V$$

Dibuje el diagrama de la celda, identifique los electrodos, positivo y negativo, y estime el potencial en condiciones estándar.

58. Para cada uno de los siguientes sistemas de posibles baterías, describa las reacciones en los electrodos y la reacción global esperada. Determine el voltaje teórico de la batería.
(a) $Zn - Br_2$
(b) $Li - F_2$

Mecanismos electroquímicos de corrosión

59. *Véase* la Figura 20.20 y describa verbalmente o con un esquema, lo que espera que suceda en los siguientes casos.
(a) Un clavo de hierro en cuya cabeza y punta se han enrollado varias vueltas de un alambre de cobre.
(b) Un clavo de hierro en cuyo centro se ha hecho un profundo arañazo.
(c) El clavo de hierro se sustituye por un clavo galvanizado.

60. Cuando se sumerge parcialmente en agua una tubería de hierro, la disolución del hierro tiene lugar más fácilmente por debajo del nivel del agua que exactamente a su nivel. Explique esta observación relacionándola con la descripción de la corrosión dada en la Figura 20.21.

61. Los gasoductos para transportar gas natural se protegen a veces de la corrosión manteniendo una pequeña diferencia de potencial entre la tubería y un electrodo inerte enterrado en la tierra. Describa cómo funciona este método.

62. En la construcción original de la estatua de la Libertad, se recubrió un esqueleto de hierro con láminas de cobre de espesor inferior a 2,5 mm. La cubierta de cobre y la estruc-

tura de hierro estaban separadas por una capa de amianto. Con el tiempo, el amianto desapareció y el esqueleto de hierro se oxidó. En los 100 años transcurridos hasta que la estatua se restauró, se perdió en algunas zonas más de la mitad de la masa de la estructura de hierro. Simultáneamente, la cubierta de cobre solo perdió aproximadamente el 4 por ciento de su espesor. Utilice los principios de la electroquímica para explicar estas observaciones.

Reacciones de electrólisis

63. ¿Cuántos gramos de metal se depositan por electrólisis al pasar durante 75 min una corriente de 2,15 A por disoluciones acuosas que contienen: **(a)** Zn^{2+}; **(b)** Al^{3+}; **(c)** Ag^{+}; **(d)** Ni^{2+}?

64. Una cierta cantidad de electricidad hace que se depositen 3,28 g de Cu en el cátodo durante la electrólisis de una disolución que contiene Cu^{2+}(aq). ¿Qué volumen de H_2(g), medido a 28,2 °C y 763 mmHg, se produciría si esta misma cantidad de electricidad se utilizase para reducir al H^{+}(aq) en un cátodo?

65. ¿Cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles pueden llevarse a cabo solo por electrólisis, suponiendo que todos los productos y reactivos están en sus estados estándar? Para las reacciones que requieran electrólisis, ¿cuál es el voltaje *mínimo* requerido?

(a) $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ [in 1 M H^{+}(aq)]

(b) $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$

(c) $2\,Fe^{2+}(aq) + I_2(s) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,I^{-}(aq)$

(d) $Cu(s) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$

66. Se electroliza una disolución acuosa de K_2SO_4 utilizando electrodos de Pt.
(a) ¿Cuáles de los siguientes gases es de esperar que se formen en el *ánodo*; O_2, H_2, SO_2, SO_3? Razone su respuesta.
(b) ¿Qué productos son de esperar en el *cátodo*? Razone su respuesta.
(c) ¿Cuál es el voltaje *mínimo* requerido? ¿Por qué el voltaje realmente necesario es probablemente más alto que el mínimo?

67. Si una batería o acumulador de plomo se carga a un voltaje demasiado alto se producen gases en ambos electrodos. (Es posible recargar un acumulador de plomo gracias a la gran sobretensión para la formación de gases en los electrodos.)
(a) ¿Cuáles son estos gases?
(b) Escriba una reacción que describa su formación.

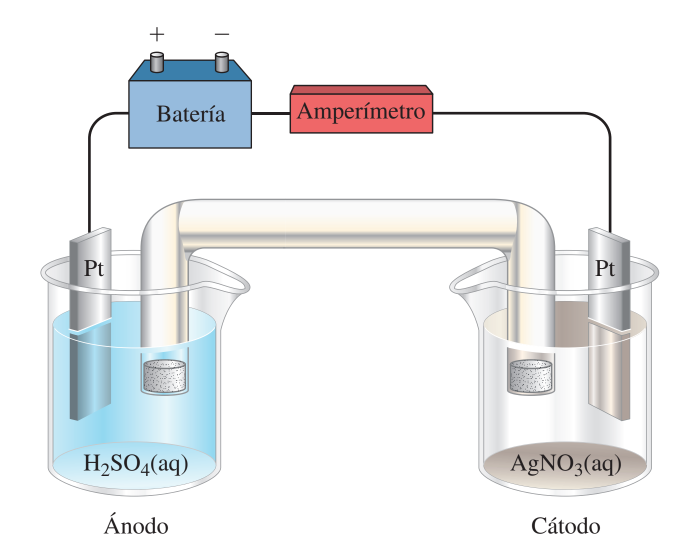
68. Se electroliza una disolución acuosa diluida de Na_2SO_4 utilizando electrodos de Pt y una corriente de 2,83 A durante 3,75 h. ¿Qué volumen de gas, saturado con vapor de agua a 25 °C y a una presión total de 742 mmHg, se recogería en el *ánodo*. Utilice los datos de la Tabla 12.4 que sean necesarios.

69. Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.
(a) La masa de Zn depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1,87 A durante 42,5 min.
(b) El tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 en el ánodo al pasar una corriente de 1,75 A por KI(aq).

70. Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.
(a) La $[Cu^{2+}]$ *que queda* en 425 mL de una disolución que originalmente era 0,366 M en $CuSO_4$ después de pasar una corriente de 2,68 A durante 282 s y de depositarse Cu en el cátodo.
(b) El tiempo necesario para reducir $[Ag^{+}]$ desde 0,196 a 0,175 M en 255 mL de $AgNO_3$(aq) por electrólisis de la disolución con electrodos de Pt y una corriente de 1,84 A.

71. Un *culombímetro* es un dispositivo para medir la cantidad de carga. En un culombímetro de plata, la Ag^{+}(aq) se reduce a Ag(s) en un cátodo de Pt. Si al pasar una cierta cantidad de electricidad se depositan 1,206 g de Ag en 1412 s, **(a)** ¿cuánta carga eléctrica (expresada en C) debe haber pasado y **(b)** ¿cuál es la intensidad de la corriente eléctrica (en A)?

72. Se lleva a cabo una electrólisis durante 2,00 h en la celda que se muestra a continuación. El *cátodo* de platino, que tiene una masa de 25,0782 g, después de la electrólisis pesa 25,8639 g. El *ánodo* de platino pesa lo mismo antes y después de la electrólisis.
(a) Escriba ecuaciones aceptables para las semirreacciones que tienen lugar en los dos electrodos.
(b) ¿Cuál debe ser la intensidad de la corriente utilizada en la electrólisis? (suponga que la corriente se mantiene constante durante todo el proceso).
(c) Se recoge un gas en el ánodo. ¿Cuál es este gas y qué volumen, medido después de seco a 23 °C y 755 mmHg de presión, debería ocupar ?



73. Una disolución que contiene iones Ag^{+} y Cu^{2+}, se somete a electrólisis. **(a)** ¿Qué metal se depositará primero? **(b)** La electrodeposición acaba después de pasar una corriente de 0,75 A durante 2,50 horas. Si la masa total del metal es 3,50 g, ¿cuál es el porcentaje de plata en el producto?

74. Una disolución que contiene una mezcla de una sal de platino(II) contaminada con aproximadamente 10 por ciento, en moles, de otro estado de oxidación. Se somete a electrólisis durante 32,0 min con intensidad de 1,20 A; llegado a este punto, no se deposita más platino. **(a)** ¿Cuál es el estado de oxidación del contaminante? **(b)** ¿Cuál es la composición de la mezcla?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

75. Se unen dos celdas voltaicas en las que tienen lugar estas reacciones.

$$V^{2+}(aq) + VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,V^{3+}(aq) + H_2O(l) \quad E^\circ_{cel} = 0{,}616\ V$$

$$V^{3+}(aq) + Ag^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + Ag(s) \quad E^\circ_{cel} = 0{,}439\ V$$

Utilice estos datos y otros valores de la Tabla 20.1 para calcular E° para la semirreacción $V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$.

76. Suponga que una batería de plomo totalmente cargada contiene 1,50 L de disolución 5,00 M de H_2SO_4. ¿Cuál será la concentración de H_2SO_4 en la batería después de obtener una corriente de 2,50 A durante 6,0 h?

77. La energía consumida en la electrólisis depende del producto de la carga y el voltaje [voltio × culombio = V · C = J (julios)]. Determine el consumo de energía teórico para obtener 1000 kg de Cl_2 en una celda de diafragma cloro-sosa (página 902) que opera a 3,45 V. Exprese esta energía en **(a)** kJ; **(b)** kilowatios-hora, kWh.

78. Sabiendo que para la semirreacción $Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$, $E^\circ = -0{,}424$ V. Si se añade un exceso de Fe(s) a una disolución en la que $[Cr^{3+}] = 1{,}00$ M, ¿cuál será el valor de $[Fe^{2+}]$ cuando se alcance el equilibrio a 298 K?

$$Fe(s) + 2\,Cr^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,Cr^{2+}$$

79. Se construye una celda voltaica basándose en la siguiente reacción y concentraciones iniciales.

$$Fe^{2+}(0{,}0050\ M) + Ag^+(2{,}0\ M) \rightleftharpoons Fe^{3+}(0{,}0050\ M) + Ag(s)$$

Calcule $[Fe^{2+}]$ cuando la reacción de la celda alcance el equilibrio.

80. Se desea construir una celda voltaica con $E_{cel} = 0{,}0860$ V. ¿Cuál debe ser el valor de $[Cl^-]$ en la semicelda del cátodo para conseguir este resultado?

$$Ag(s)|Ag^+(\text{sat AgI})||Ag^+(\text{sat AgCl}, x\ M\ Cl^-)|Ag(s)$$

81. Describa un experimento de laboratorio que permita evaluar la constante de Faraday, *F*, y demuestre cómo podría utilizarse este valor para determinar la constante de Avogadro.

82. La celda de combustible de hidracina está basada en la reacción

$$N_2H_4(aq) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

El valor teórico de E°_{cel} para esta celda es 1,559 V. Utilice esta información y los datos del Apéndice D para calcular el valor de $\Delta_f G^\circ$ para $[N_2H_4(aq)]$.

83. A veces es posible separar dos iones metálicos por medio de una electrólisis. Un ion se reduce a metal libre en el cátodo y el otro permanece en disolución. ¿En cuál de estos casos sería de esperar una separación completa o casi completa? **(a)** Cu^{2+} y K^+; **(b)** Cu^{2+} y Ag^+; **(c)** Pb^{2+} y Sn^{2+}? Justifique su respuesta.

84. Demuestre que para algunas celdas de combustible el valor de la eficiencia, $\varepsilon = \Delta G^\circ/\Delta H^\circ$, puede ser mayor de 1,00. ¿Puede encontrar una de estas reacciones? (*Sugerencia:* utilice los datos del Apéndice D.)

85. En un tipo de alcoholímetro, utilizado para medir el grado de alcoholemia, se relaciona la cantidad de etanol en una muestra con la cantidad de corriente producida por una celda de combustible etanol-oxígeno. Utilice los datos de la Tabla 20.1 y del Apéndice D para determinar **(a)** E°_{cel} y **(b)** un valor de E° para la reducción de $CO_2(g)$ a $CH_3CH_2OH(g)$.

86. Se prepara una disolución reguladora que es 1,00 M en NaH_2PO_4 y 1,00 M en Na_2HPO_4. La disolución se divide a la mitad repartiéndola en los compartimentos de una celda electrolítica. Los electrodos utilizados son de Pt. Suponga que solo se produce la electrólisis del agua. Si se pasa una corriente de 1,25 A durante 212 min, ¿cuál será el pH en cada compartimento al finalizar al electrólisis?

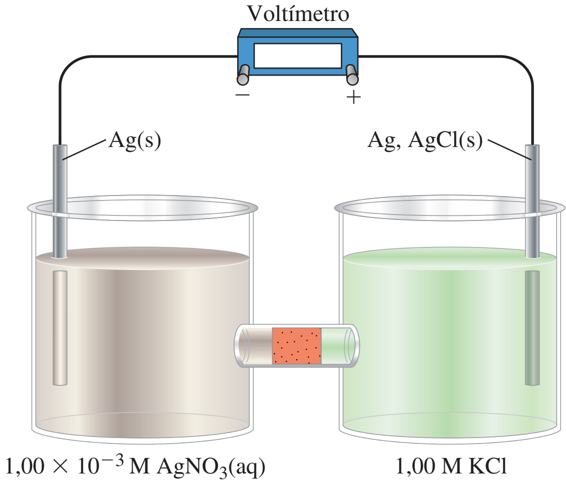
87. Suponga que el volumen de cada una de las dos disoluciones de la Figura 20.22 es 100,0 mL. La celda opera como cuba electrolítica utilizando una corriente de 0,500 A. La electrólisis se detiene después de 10,00 h y se permite que la celda opere como celda voltaica. ¿Cuál es el valor de E_{cel} en este momento?

88. Un electrodo de referencia frecuente consiste en un hilo de plata recubierto con AgCl(s) e inmerso en una disolución 1 M de KCl.

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(1\ M) \qquad E^\circ = 0{,}2223\ V$$

(a) ¿Cuál es el valor de E°_{cel} cuando este electrodo se combina como cátodo con un electrodo estándar de cinc como ánodo. **(b)** Cite los motivos por los que este electrodo debería ser más fácil de utilizar que un electrodo estándar de hidrógeno. **(c)** Determine K_{sp} para el AgCl comparando el potencial de este electrodo plata-cloruro de plata con el del electrodo de plata-ion plata.

89. Los electrodos de una celda electroquímica están conectados a un voltímetro como se muestra en el esquema a continuación. La semicelda de la derecha contiene un electrodo estándar plata-cloruro de plata (*véase* el Ejercicio 88). La semicelda de la izquierda contiene un electrodo de plata inmerso en 100,0 mL de $AgNO_3$(aq) $1{,}00 \times 10^{-3}$ M. Las semiceldas están separadas por un tabique poroso que permite la migración de los iones.
(a) ¿Cuál es la lectura inicial en el voltímetro?
(b) ¿Cuál es la lectura del voltímetro después de añadir 10,00 mL de disolución 0,0100 M de K_2CrO_4 a la semicelda de la izquierda y de agitar para homogeneizar la mezcla?
(c) ¿Cuál es la lectura del voltímetro después de añadir 10,00 mL de disolución 10,0 M de NH_3 a la semicelda descrita en el apartado (b) y de agitar para homogeneizar la mezcla?



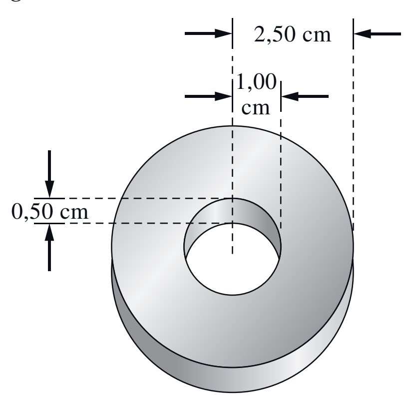
90. Una importante fuente de plata es su recuperación como subproducto en la metalurgia de plomo. El porcentaje de Ag en el plomo se determina como sigue. Una muestra de 1,050 g se disuelve en ácido nítrico produciéndose Pb^{2+}(aq) y Ag^{+}(aq). La disolución se diluye hasta 500,0 mL con agua, se introduce un electrodo de plata en su seno y se encuentra que la diferencia de potencial entre este electrodo y un EEH es 0,503 V. ¿Cuál es el porcentaje de Ag en masa en el plomo metálico?

91. Para comprobar que el Cu de una disolución de Cu^{2+}(aq) se ha depositado por completo se añade NH_3(aq). La aparición de un color azul indica la formación del ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_f = 1{,}1 \times 10^{13}$). Se electrolizan 250,0 mL de $CuSO_4$(aq) 0,1000 M con una corriente de 3,512 A durante 1368 s. Transcurrido este tiempo, se añade suficiente cantidad de NH_3(aq) para acomplejar todo el Cu^{2+} restante y para alcanzar una concentración libre $[NH_3] = 0{,}10$ M. ¿Aparecerá el color azul si el $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es detectable a concentraciones del orden de 1×10^{-5} M?

92. Se prepara una disolución saturando 100,0 mL de NH_3(aq) 1 M con AgBr. Se introduce un electrodo de plata en la disolución y se la une mediante un puente salino a un electrodo estándar de hidrógeno. ¿Qué valor de E_{cel} se medirá? ¿Cómo actúa el electrodo estándar de hidrógeno, cómo ánodo o cómo cátodo?

93. Se lleva a cabo la electrólisis de Na_2SO_4(aq) en dos semiceldas separadas por un puente salino como indica el diagrama: Pt|Na_2SO_4(aq)|| Na_2SO_4(aq)|Pt.
(a) En un primer experimento, al realizar la electrólisis, la disolución del compartimento anódico se hace más ácida y la del compartimento catódico más básica. Cuando cesa la electrólisis y se mezclan las dos disoluciones, la disolución resultante tiene pH = 7. Escriba las semiecuaciones y la ecuación global de la electrólisis.
(b) En un segundo experimento, se añade a la disolución de Na_2SO_4(aq) del compartimento catódico una muestra de 10,00 mL de H_2SO_4(aq) de concentración desconocida y unas gotas del indicador fenolftaleína. Se realiza la electrólisis con una corriente de 21,5 mA (miliamperios) durante 683 s y, en este momento, la disolución del compartimento catódico adquiere un color rosa permanente. ¿Cuál es la molaridad del H_2SO_4(aq) de concentración desconocida?

94. Se introducen en una disolución con $[Ni^{2+}] = 1{,}0$ M, un ánodo de Ni y un cátodo de Fe que se conectan a una batería. El cátodo de Fe tiene la forma que se muestra a continuación. ¿Cuánto tiempo debe durar la electrólisis para que con una corriente de 1,50 A se deposite un recubrimiento de níquel de 0,050 mm de espesor? (Densidad del níquel 8,90 g/cm^3.)

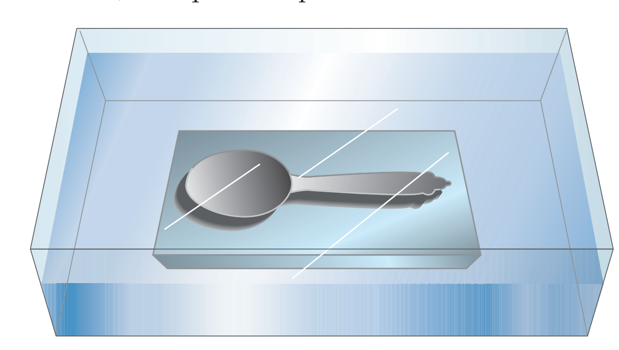


95. Cada semicelda de la Figura 20.21 se llena con 100,00 mL de una disolución con una concentración iónica 1,000 M. La celda opera como cuba electrolítica con el cobre de ánodo y el cinc de cátodo. Se utiliza una corriente de 0,500 A. Suponga que las únicas reacciones electródicas posibles son las que implican a Cu/Cu^{2+} y Zn/Zn^{2+}. La electrólisis cesa después de 10,00 h y se permite que la celda funcione como celda voltaica. ¿Cuál es el valor de E_{cel} en este momento?

96. La suciedad de la plata es principalmente Ag_2S:

$$Ag_2S(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + S^{2-}(aq) \qquad E° = -0{,}691\ V$$

El esquema muestra una cuchara de plata sucia en contacto con una placa metálica, producto disponible en el comercio, situados ambos en un fuente de cristal para horno. Se echa dentro de la fuente agua hirviendo con un poco de $NaHCO_3$ cubriendo por completo la cuchara y la placa. En poco tiempo se inicia la eliminación de la suciedad de la cuchara.
(a) ¿Qué metal o metales cree que hay en la placa?
(b) ¿Qué reacción es probable que ocurra?
(c) ¿Cuál cree que es la misión del $NaHCO_3$?
(d) La propaganda del producto afirma dos cosas: (1) que no intervienen productos químicos y (2) que el producto nunca necesitará ser reemplazado. ¿Son ciertas estas afirmaciones? Justifique su respuesta.



97. Se le encarga determinar $E°$ para la reducción del CO_2(g) a C_3H_8(g) de dos maneras distintas y explicar por qué se obtiene el mismo resultado. **(a)** Considere una celda de combustible cuya reacción es la de combustión completa del gas propano. Escriba las reacciones de las semiceldas y la reacción global. Determine $\Delta G°$ y $E°_{cel}$ para la reacción y obtenga $E°_{CO_2/C_3H_8}$. **(b)** Sin considerar la oxidación que ocurre simultáneamente, obtenga $E°_{CO_2/C_3H_8}$ directamente a partir de los datos termodinámicos tabulados para la semirreacción de reducción.

98. La Ecuación (20.15) relaciona la energía Gibbs estándar de una reacción y el potencial estándar de una celda. También sabemos cómo varía la energía Gibbs con la temperatura.
(a) Suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían significativamente en un intervalo pequeño de temperatura, deduzca una ecuación para la variación de $E°_{cel}$ con la temperatura.
(b) Calcule el potencial de una celda Daniell a 50 °C en condiciones estándar. La reacción global de una celda Daniell es $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$.

99. Demuestre que en condiciones no estándar, la dependencia del potencial con la temperatura, es

$$E(T_1) - E(T_2) = (T_1 - T_2)\frac{(\Delta S° - R\ln Q)}{zF}$$

donde $E(T_1)$ y $E(T_2)$ son los potenciales de la celda a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente. Se ha supuesto que el valor de Q se mantiene constante. En condiciones no estándar, el potencial de la celda que se da a continuación, cae desde 0,394 V a 50 °C a 0,370 V a 25 °C. Calcule Q, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción, y calcule K para las dos temperaturas.

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s)$$

Escoja las concentraciones en la celda para conseguir el valor de Q calculado, y determine las concentraciones de equilibrio a 50 °C.

100. Demuestre que cuando se combinan semirreacciones para calcular el potencial estándar de reducción de una semicelda que no es directamente observable, el potencial estándar de reducción viene dado por:

$$E° = \frac{\sum n_i E_i°}{\sum n_i}$$

donde n_i es el número de electrones en cada semirreacción de potencial $E_i°$. Utilizando las semirreacciones siguientes:

$$H_5IO_6(aq) + H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow IO_3^-(aq) + 3H_2O(l) \quad E° = 1{,}60\ V$$

$$IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2(s) + 3\,H_2O(l) \quad E° = 1{,}19\ V$$

$$2\,HIO(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 2\,H_2O(l) \quad E° = 1{,}45\ V$$

$$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq) \quad E° = 0{,}535\ V$$

Calcule el potencial estándar de reducción para:

$$H_6IO_6 + 5\,H^+ + 2\,I^- + 3\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 4\,H_2O + 2\,HIO$$

Problemas de seminario

101. Considere la siguiente celda electroquímica:

$$Pt(s)|H_2(g, 1\ atm)|H^+(1\ M)||Ag^+(x\ M)|Ag(s)$$

(a) ¿Cuál es el valor de $E°_{cel}$, es decir, el potencial de la celda cuando $[Ag^+] = 1$ M?

(b) Utilice la ecuación de Nernst para escribir una ecuación para E_{cel} cuando $[Ag^+] = x$.

(c) Ahora imagine que valora 50,0 mL de disolución 0,0100 M de $AgNO_3$ procedente del compartimento catódico con una disolución 0,0100 M de KI. La reacción de valoración es

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s)$$

Calcule $[Ag^+]$ y a continuación E_{cel} después de añadir los siguientes volúmenes de KI 0,0100 M: (i) 0,0 mL; (ii) 20,0 mL; (iii) 49,0 mL; (iv) 50,0 mL; (v) 51,0 mL; (vi) 60,0 mL.

(d) Utilice los resultados del apartado (c) para dibujar la curva de valoración representando E_{cel} frente al volumen de disolución valorante.

102. En último término, los valores de $\Delta_f G°$ deben basarse en resultados experimentales; frecuentemente, estos resultados experimentales se obtienen a partir de valores de $E°$. En los comienzos del siglo XX, G. N. Lewis ideó un método experimental para obtener potenciales estándar de metales alcalinos. Este método requería utilizar un disolvente que no reaccionase con los metales alcalinos. El disolvente elegido fue etilamina. En el siguiente esquema de celda, Na(amalg. 0,206%) representa una disolución con 0,206 % de Na en mercurio líquido.

1. $Na(s)|Na^+(\text{en etilamina})|Na(\text{amalg}, 0{,}206\%)$ $\quad E_{cel} = 0{,}8453\ V$

Aunque el Na(s) reacciona violentamente con agua para dar $H_2(g)$, un electrodo de amalgama de sodio, al menos por un cierto tiempo, no reacciona con agua. Esto hace posible determinar E_{cel} para la siguiente celda voltaica.

2. $Na(\text{amalg}, 0{,}206\%)|Na^+(1\ M)||H^+(1\ M)|H_2\ g, 1\ atm$ $\quad E_{cel} = 1{,}8673\ V$

(a) Escriba ecuaciones para las reacciones de las celdas (1) y (2).

(b) Utilice la Ecuación (20.14) para establecer ΔG para las reacciones de las celdas del apartado (a).

(c) Escriba la ecuación global obtenida al combinar las ecuaciones del apartado (a) y establezca $\Delta G°$ para esta reacción global.

(d) Utilice el valor de $\Delta G°$ del apartado (c) para obtener $E°_{cel}$ para la reacción global y a partir de él, obtenga $E°_{Na^+/Na}$. Compare el resultado obtenido con el valor que aparece en el Apéndice D.

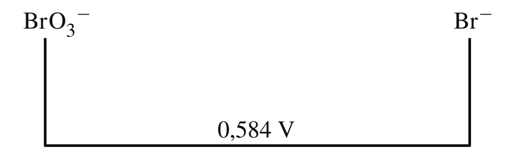
103. El esquema que se da a continuación se denomina diagrama de potenciales de electrodo. Estos diagramas se utilizan para resumir datos de potenciales de electrodo de modo más eficaz que las tablas del Apéndice D. En un diagrama para el bromo y sus iones en medio básico,

$$BrO_4^- \xrightarrow{1{,}025\ V} BrO_3^-$$

significa que

$$BrO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow BrO_3^-(aq) + 2\,OH^-(aq),\ E°_{BrO_4^-/BrO_3^-} = 1{,}025\ V$$

Análogamente,

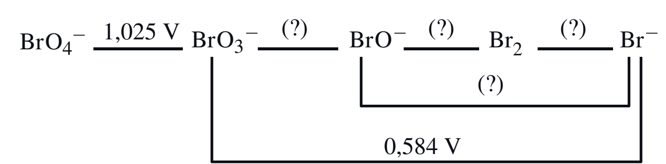


Significa que

$$BrO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l) + 6\,e^- \longrightarrow Br^-(aq) + 6\,OH^-(aq),\ E°_{BrO_3^-/Br^-} = 0{,}584\ V$$

Utilizando datos del Apéndice D y el método para obtener valores de $E°$ descrito en la página 875, complete los datos que faltan en el siguiente diagrama.

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):



104. Cuando los iones se difunden, solo una pequeña fracción atraviesa una membrana celular y contribuye a establecer el potencial de Nernst (*véase* el Atención a ... del Capítulo 20: Potenciales de membrana), por lo que no se detecta cambio en la concentración. Considere una celda típica con un volumen de 10^{-8} cm^3, un área superficial (A) de 10^{-6} cm^2, y un espesor de membrana (l) de 10^{-6} cm. Suponga que $[K^+] = 155$ mM dentro de la celda y $[K^+] = 4$ mM fuera de la celda y que el potencial de Nernst observado a través de la pared celular es 0,085 V. La membrana actúa como un dispositivo capaz de almacenar carga, un *condensador*, con una *capacidad*, C, dada por

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{l}$$

donde ε_0 es la *constante dieléctrica* en el vacío y el producto $\varepsilon_0\varepsilon$ es la constante dieléctrica de la membrana, que para una membrana biológica suele tener un valor de aproximadamente $3 \times 8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}. La unidad SI de la capacidad es el *faradio*, 1 F = 1 culombio por voltio = 1 C V^{-1} = $1 \times$ C^2 N^{-1} m^{-1}.

(a) Determine la capacidad de la membrana celular descrita.
(b) ¿Qué carga neta hace falta para mantener el potencial de membrana observado?
(c) ¿Cuántos iones K^+ deben fluir a través de la membrana celular para producir el potencial de membrana?
(d) ¿Cuántos iones K^+ hay en la celda descrita?
(e) Demuestre que la fracción de los iones K^+ intracelulares transferidos a través de la membrana celular para producir el potencial de membrana es tan pequeña que el valor de $[K^+]$ dentro de la celda no se modifica.

105. Para decidir si una determinada reacción corresponde a una celda con potencial estándar positivo, ¿cuál(es) de las siguientes propiedades termodinámicas deben usarse para tener una respuesta antes de hacer cálculos? ¿Cuáles no deben usarse? **(a)** $\Delta G°$; **(b)** $\Delta S°$; **(c)** $\Delta H°$; **(d)** $\Delta U°$; **(e)** K.

106. Considere dos celdas entre los metales X e Y:

$$X(s)|X^+(aq)||H^+(aq), H_2(g, 1\text{ bar})|Pt(s)$$
$$X(s)|X^+(aq)||Y^{2+}(aq)|Y(s)$$

En la primera celda, los electrones fluyen desde el metal X al electrodo estándar de hidrógeno. En la segunda celda, los electrones fluyen desde el metal X al metal Y. ¿Cómo será $E°_{x^+/x}$ mayor o menor que cero? ¿ Cómo será $E°_{x^+/x} = E_{Y^{2+}/Y}$? Explique su respuesta.

107. Describa verbalmente cómo calcularía el potencial estándar del par $Fe^{2+}/Fe(s)$ a partir de los de Fe^{3+}/Fe^{2+} y $Fe^{3+}/Fe(s)$.

Ejercicios de autoevaluación

108. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** $E°$; **(b)** F; **(c)** ánodo; **(d)** cátodo.

109. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o dispositivos: **(a)** puente salino; **(b)** electrodo estándar de hidrógeno (EEH); **(c)** protección catódica **(d)** celda de combustible.

110. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** semirreacción y reacción global; **(b)** celda voltaica y electrolítica; **(c)** batería primaria y secundaria; **(d)** E_{cel} y $E°_{cel}$.

111. De las siguientes proposiciones acerca de las pilas voltaicas, las correctas son: **(a)** el cátodo es el electrodo negativo tanto en celdas voltaicas como electrolíticas; **(b)** la misión del puente salino es permitir la migración de electrones entre los compartimentos de las semiceldas de una celda; **(c)** el ánodo es el electrodo negativo en una celda voltaica; **(d)** los electrones salen de la celda por el cátodo o por el ánodo según los electrodos elegidos; **(e)** la reducción tiene lugar en el cátodo tanto en celdas voltaicas como electrolíticas; **(f)** si la corriente se genera en una celda voltaica durante un tiempo suficientemente largo, la celda se transforma en cuba electrolítica; **(e)** la reacción de la celda es una reacción de oxidación-reducción.

112. Para la semirreacción: $Hg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l)$, $E° = 0{,}854$ V. Esto significa que **(a)** el Hg(l) se oxida más fácilmente que el H2(g); **(b)** el $Hg^{2+}(aq)$ se reduce más fácilmente que el $H^+(aq)$; **(c)** el Hg(l) se disolverá en HCl 1 M; **(d)** el Hg(l) desplazará al Zn(s) de una disolución acuosa de iones Zn^{2+}.

113. El valor de $E°_{cel}$ para la reacción: $Zn(s) + Pb^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(s)$ es 0,66 V. Esto significa que para la reacción: $Zn(s) + Pb^{2+}(0{,}01\text{ M}) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\text{ M}) + Pb(s)$, E_{cel} es igual a: **(a)** 0,72 V; **(b)** 0,69 V; **(c)** 0,66 V; **(d)** 0,63 V.

114. Para la reacción: $Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$, $E°_{cel} = 0{,}03$ V. Si se añade cobalto metálico a una disolución con $[Ni^{2+}] = 1{,}0$ M, **(a)** la reacción directa no se produce; **(b)** se produce por completo el desplazamiento del Ni(s) a partir del $Ni^{2+}(aq)$; **(c)** se produce el desplazamiento del Ni(s) a partir del $Ni^{2+}(aq)$, pero no por completo; **(d)** no hay forma de predecir el sentido de la reacción.

115. El gas desprendido en el *ánodo* cuando se electroliza una disolución de $K_2SO_4(aq)$ entre electrodos de Pt es: **(a)** O_2; **(b)** H_2; **(c)** SO_2; **(d)** SO_3; **(e)** una mezcla de óxidos de azufre.

116. La cantidad de carga eléctrica que deposita 4,5 g de Al en un cátodo, producirá el siguiente volumen de H_2 en el ánodo, medido en condiciones estándar: **(a)** 44,8 L; **(b)** 22,4 L; **(c)** 11,2 L; **(d)** 5,6 L.

117. Cuando una reacción química se realiza en una celda de combustible, la máxima cantidad de trabajo útil que se puede obtener es: **(a)** ΔG; **(b)** ΔH; **(c)** $\Delta G/\Delta H$; **(d)** $T\,\Delta S$.

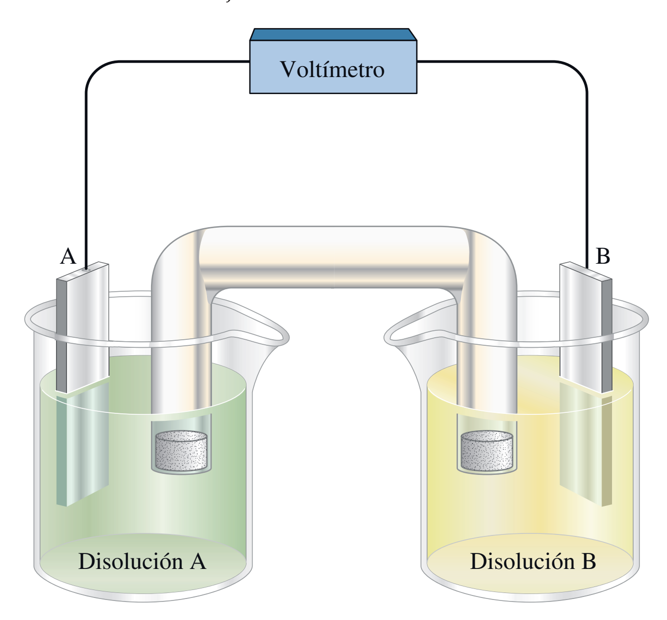
118. Describa la celda voltaica en la que ocurre la reacción: $Zn(s) + H^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2O(l) + NO(g)$, identifique el ánodo y el cátodo, utilice la tabla de potenciales estándar de electrodo para calcular $E°_{cel}$ y ajuste la ecuación de la reacción de la celda.

119. La siguiente celda voltaica registra un $E_{cel} = 0{,}108$ V. ¿Cuál es el pH de la disolución desconocida?

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(x\ M)||H^+(1{,}00\ M)|H_2(g, 1\ atm)|Pt$$

120. Para la reacción: $2\ Cu^+(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\ Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$, $E°_{cel} = -0{,}0050$ V.
(a) ¿Puede prepararse una disolución que sea 0,500 M en cada uno de los cuatro iones, a 298 K?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido evolucionará la reacción?

121. Para cada una de las siguientes combinaciones de electrodos (A y B) y disoluciones indique:
- la reacción global
- el sentido espontáneo del flujo de electrones (de A a B, o de B a A)
- el valor del voltaje leído en el voltímetro, V



	A	Disolución A	B	Disolución B
(a)	Cu	Cu^{2+} (1,0 M)	Fe	Fe^{2+} (1,0 M)
(b)	Pt	Sn^{2+} (1,0 M)/Sn^{4+} (1,0 M)	Ag	Ag^+ (1,0 M)
(c)	Zn	Zn^{2+} (0,10 M)	Fe	Fe^{2+} ($1{,}0 \times 10^{-3}$ M)

122. Utilice los datos de la Tabla 20.1 para predecir los productos probables, utilizando electrodos de Pt, en la electrólisis de **(a)** $CuCl_2$(aq); **(b)** Na_2SO_4(aq); **(c)** $BaCl_2$(aq); **(d)** KOH(aq).

123. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual para mostrar las relaciones entre las celdas electroquímicas y las propiedades termodinámicas.

124. Construya un mapa conceptual que ilustre las relaciones entre las baterías y los conceptos electroquímicos.

125. Construya un mapa conceptual que ilustre los principios de la electrólisis y sus aplicacioness industriales.

Elementos de los grupos principales I. Grupos 1, 2, 13 y 14

21

CONTENIDO

Algunos de los sorprendentes colores de los fuegos artificiales son colores de la llama de los metales de los grupos 1 y 2. Estos colores están relacionados con las estructuras electrónicas de los átomos metálicos.

La química de los elementos se describe mejor basándose en la tabla periódica. Las tendencias dentro de los grupos y a lo largo de los períodos nos permiten organizar nuestras ideas sobre la química de los elementos utilizando patrones. La química de cada grupo tiene similaridades y diferencias que pueden entenderse en función de los principios básicos que organizan la tabla periódica. A medida que se exploran estos grupos, se descubre que el primer miembro del grupo suele ser bastante diferente de los otros en sus propiedades físicas y químicas. El segundo miembro del grupo suele tener propiedades que son más representativas del grupo.

En este capítulo se estudiarán los grupos 1, 2, 13 y 14; los primeros cuatro grupos de los grupos principales de elementos. Empezaremos con la química del grupo 1, metales alcalinos. Son los primeros miembros de los elementos del bloque *s*. Los átomos de los elementos del grupo 1, tienen una confi-

RECUERDE

que el hidrógeno se coloca frecuentemente en el grupo 1 de la tabla periódica, pero no es un metal alcalino. El francio es un metal alcalino, muy radiactivo y poco abundante, por lo que se han medido pocas de sus propiedades.

guración de valencia en el estado fundamental, consistente en un solo electrón en un orbital *s*. Como se estudió en el Capítulo 9, los átomos del grupo 1 en cada período son los más grandes (mayor radio atómico) y los más fácilmente ionizables (menor energía de ionización). Como resultado, los elementos del grupo 1 tienen densidades bajas (algunos de menos de 1 g cm^{-3}), se oxidan fácilmente y son muy reactivos. La reactividad de los metales alcalinos es evidente por su violenta reacción con el agua.

A continuación se estudiarán los metales del grupo 2: los alcalinotérreos. Los metales del grupo 2 se consideran del bloque *s* porque sus átomos tienen configuración de valencia de dos electrones en un orbital *s*. Como sus vecinos del grupo 1, son muy reactivos y menos densos que la mayoría de los metales, aunque son más densos y menos reactivos que los alcalinos. Al contrario que los metales del grupo 1, los metales del grupo 2 reaccionan solo lentamente, y no todos, con el agua y todos tienen densidades mayores que el agua.

Los átomos de los elementos del bloque *p* se caracterizan por tener configuraciones de valencia con electrones *p*. En este capítulo se estudian los grupos 13 y 14. Los átomos de estos elementos tienen configuraciones ns^2np^1 y ns^2np^2, respectivamente. Estos son los primeros grupos en los que hay metales y no metales. El boro es el único no metal del grupo 13 y tiene una química muy interesante porque tiende a formar moléculas con octeto incompleto alrededor del átomo central de boro. El aluminio es el más abundante de los metales y uno de los más utilizados. El aluminio metal se obtiene por electrólisis. Como la producción de aluminio requiere cantidades ingentes de electricidad, las plantas de producción de aluminio suelen encontrarse cerca de las plantas hidroeléctricas.

El resto de los elementos del grupo 13, galio, indio y talio, son todos metales. La química del grupo 13 está dominada por el boro y el aluminio y los elementos más pesados solamente serán mencionados. El grupo 14 tiene un no metal (carbono), dos metaloides (silicio y germanio) y dos metales (estaño y plomo). El carbono es el que tiene la química más importante del grupo puesto que se encuentra en todos los seres vivos, y por ello se dedican tres capítulos (26, 27 y 28) a la química del carbono. El silicio se encuentra en muchos minerales, formando numerosos e interesantes oxoaniones. Al contrario que el aluminio, el estaño y el plomo, se pueden obtener por reducción química, por métodos conocidos desde la antigüedad.

Este capítulo y los siguientes ofrecen muchas oportunidades para relacionar la información nueva con los principios presentados anteriormente en el texto. Los conceptos de estructura atómica, tendencias periódicas de los radios atómicos e iónicos, el enlace químico y la termodinámica nos ayudarán a entender el comportamiento químico de los elementos.

21.1 Tendencias periódicas y densidad de carga

La química de los elementos puede racionalizarse, hasta cierto punto, en función de las tendencias periódicas que se han estudiado previamente. Los átomos de cada grupo de la tabla periódica tienen configuraciones electrónicas similares y por ello, los elementos de un grupo tienen propiedades químicas similares, aunque no exactamente iguales. El primer miembro de un grupo es el más ligero, y frecuentemente se diferencia del resto de miembros del grupo. En esta sección revisaremos las tendencias en las propiedades atómicas e introduciremos una nueva propiedad iónica. Con estos conceptos básicos empezaremos a entender las tendencias en la química de los elementos.

Las propiedades atómicas responsables de la química de un elemento son el radio atómico, la energía de ionización, la afinidad electrónica y la polarizabilidad. La electronegatividad de un átomo también es importante. Antes de empezar a explicar la química de los elementos en base a las propiedades atómicas, será útil examinar la Figura 21.1, que resume las tendencias periódicas discutidas anteriormente. La figura mues-

EI, AE, y EN aumentan →

radios y polarizabilidades disminuyen

	1 ns^1	2 ns^2	13 ns^2np^1	14 ns^2np^2	15 ns^2np^3	16 ns^2np^4	17 ns^2np^5	18 ns^2np^6
$n = 1$	H							He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra						

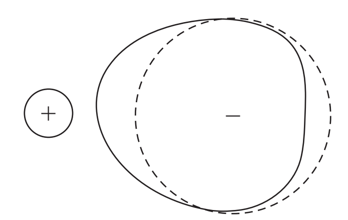
↓ radios y polarizabilidades aumentan

EI, AE, y EN disminuyen

▲ FIGURA 21.1

Resumen de las tendencias en los radios atómicos, energías de ionización, electronegatividades y polarizabilidad atómica

Los radios atómicos y polarizabilidades disminuyen de izquierda a derecha dentro de un período y aumentan de arriba a abajo en el grupo. La energía de ionización (EI), la electroafinidad (AE) y la electronegatividad (EN) aumentan de izquierda a derecha dentro de un período y disminuyen de arriba a abajo en el grupo. Los elementos sombreados son el objeto de este capítulo. Los radios atómicos, las energías de ionización y las electroafinidades se estudiaron en el Capítulo 9, las electronegatividades en el Capítulo 10, y las polarizabilidades en el 12.



▲ FIGURA 21.2

Polarización de la nube electrónica de un anión por un catión

Un catión con alta densidad de carga distorsiona la nube electrónica del anión. La nube electrónica no distorsionada se muestra con trazo discontinuo y la distorsionada con línea continua. Cuanto mayor es la distorsión de la nube electrónica, mayor es el grado de covalencia del enlace.

tra que los radios atómicos y las polarizabilidades disminuyen de izquierda a derecha en un período y aumentan de arriba a abajo en un grupo. Las primeras energías de ionización, afinidades electrónicas y electronegatividades muestran la tendencia opuesta: estas magnitudes aumentan a lo largo del período y decrecen bajando en el grupo. Es también importante recordar que los radios iónicos siguen la misma tendencia que los radios atómicos y que los cationes son más pequeños que sus átomos mientras que los aniones son más grandes. La explicación de estas tendencias se ha dado anteriormente (*véanse* los Capítulos 9 y 10).

La mayor parte de los elementos considerados en este capítulo son metales y cuando un metal se combina con un elemento no metálico para formar un compuesto, el átomo metálico se convierte en un catión. Cuando un catión interacciona con un anión la nube electrónica del anión se distorsiona en la dirección internuclear, hacia el catión, como sugiere la Figura 21.2. Como resultado de esta distorsión, el enlace entre el catión y el anión tiene algo de carácter covalente, además de su carácter iónico; cuanto mayor es la distorsión, mayor es el carácter covalente.

La polarizabilidad de un anión y el poder polarizante del catión determinan la intensidad de la distorsión de la nube electrónica. Es generalmente cierto que los aniones derivados de los átomos que están en la parte inferior de un grupo son mayores y más polarizables. Por ejemplo, el ion I^- es mucho más polarizable que el F^-. El poder polarizante de un catión se relaciona con su **densidad de carga**. La densidad de carga, ρ, se define como la carga por unidad de volumen. Para un catión metálico, M^{z+}, con radio iónico, r, la densidad de carga se calcula con la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{(1{,}60 \times 10^{-19}\,\mathrm{C})(z)}{\frac{4}{3}\pi r^3} \qquad \textbf{(21.1)}$$

En la Ecuación (21.1), el numerador representa la carga total del catión, en culombios; el denominador representa el volumen del catión, que se supone de forma esférica. Si el radio iónico se expresa en milímetros,la densidad de carga es un núme-

RECUERDE

que hay muchas definiciones de la densidad de carga. Por ejemplo, algunos autores la definen como la cantidad de carga distribuida sobre la *superficie* del catión y la calculan como $ze/(4\pi r^2)$, con $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C. Ambas definiciones son una medida de la relación carga/tamaño del ion. El uso de la relación carga/tamaño se remonta a 1928, cuando G. H. Cartledge introdujo el *potencial iónico*, z/r, intentando explicar las variaciones de las propiedades de los compuestos.

ro entre 1 y 1000. Consideremos el catión litio como ejemplo, que tiene una carga 1+ y un radio iónico de 73 pm:

$$\rho_{Li^+} = \frac{(1{,}60 \times 10^{-19}\,C)(1)}{\frac{4}{3}\pi\,(73 \times 10^{-9}\,mm)^3} = 98\,C\,mm^{-3}$$

Los radios iónicos descienden rápidamente y la densidad de carga aumenta, a medida que la carga del catión aumenta. Por ejemplo, la densidad de carga del ion Al^{3+} es mucho mayor que la del ion Li^+ (770 C mm^{-3} para el Al^{3+} frente a 98 C mm^{-3} para el Li^+) porque el número de cargas es mayor (+3 para el Al^{3+} frente a +1 del Li^+) y el radio iónico mucho más pequeño (53 para el Al^{3+} frente a 73 pm del Li^+).

Anticipamos que cuanto mayor sea la densidad de carga, mayor será el poder polarizante del catión y mayor la habilidad de un catión para distorsionar la nube electrónica de un anión hacia sí. Por ejemplo, como la densidad de carga del ion Al^{3+} es mucho mayor que la del ion Li^+, esperamos que la interacción entre el Al^{3+} y el I^- tenga mayor grado de covalencia que la interacción entre el Li^+ y el I^-.

A lo largo de este capítulo utilizaremos el concepto de densidad de carga para explicar ciertas observaciones. Por ejemplo, lo utilizaremos para ayudarnos a entender por qué a veces, hay grandes diferencias en las propiedades de los elementos de un mismo grupo e interesantes diferencias entre elementos de grupos distintos. Sin embargo, una magnitud simple como la densidad de carga no puede explicarlo todo y no debe usarse como sustituto de todos los factores que entran en juego.

TABLA 21.1 Abundancias de los elementos del grupo I

Elementos	Abundancias, ppm[a]	nº de orden
Li	18	35
Na	22 700	7
K	18 400	8
Rb	78	23
Cs	2,6	46
Fr	Trazas	—

[a] Gramos por cada 1 000 kg de la corteza terrestre sólida.

21.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Una forma de distinguir el comportamiento iónico del comportamiento covalente es comparando los puntos de fusión. Los compuestos iónicos tienden a tener puntos de fusión más altos que los covalentes. ¿Cuál de los dos haluros de aluminio: AlF_3 y AlI_3, tendrá el punto de fusión más bajo?

21.2 Grupo 1. Metales alcalinos

Como se muestra en la Tabla 21.1, los elementos del grupo 1, los **metales alcalinos**, son bastante abundantes. Algunos de sus compuestos se conocen y se utilizan desde tiempos prehistóricos. Sin embargo, estos elementos no se aislaron en estado puro hasta hace aproximadamente doscientos años. Los compuestos de los metales alcalinos no se descomponen fácilmente por los procedimientos químicos ordinarios y su descubrimiento requirió nuevos desarrollos científicos. El sodio (1807) y el potasio (1807) se descubrieron por medio de electrólisis. El litio se descubrió en 1817. El cesio (1860) y el rubidio (1861) se identificaron como nuevos elementos por sus espectros de emisión. El francio (1939) fue aislado en los productos de la desintegración radiactiva del actinio.

Como la mayor parte de los compuestos de los metales alcalinos son solubles en agua, a partir de las salmueras naturales pueden obtenerse varios compuestos del Li, Na y K, como los cloruros, carbonatos y sulfatos. Algunos como el NaCl, KCl y Na_2CO_3 se encuentran en minas de depósitos sólidos. El cloruro de sodio también puede obtenerse a partir del agua del mar. Una fuente importante del litio es el mineral *espodumena*, $LiAl(SiO_3)_2$, que se muestra al margen. El rubidio y el cesio se obtienen como subproductos al procesar las menas de litio.

▲ El mineral espodumena, $LiAl(SiO_3)_2$

Propiedades físicas de los metales alcalinos

Sea cual sea la propiedad que examinemos, los elementos del grupo 1 son los metales más activos. La Tabla 21.2 muestra una lista de estas propiedades y a continuación se estudian algunas de ellas.

Colores de la llama Las diferencias de energía entre los orbitales *s* y *p* de la capa de valencia de los metales del grupo 1 corresponde a longitudes de onda de la luz visible. Por este motivo, cuando se calientan en una llama los compuestos de los metales del grupo 1 se producen colores en las llamas característicos (*véase* la Figura 8.8). Por ejemplo, cuando el NaCl se vaporiza en una llama, los pares de iones se convierten en átomos gaseosos. Los átomos de Na(g) se excitan a energías más altas y cuando estos átomos excitados (Na*) vuelven a adquirir sus configuraciones electrónicas del estado fundamental, se emite luz con una longitud de onda de 589 nm (amarilla).

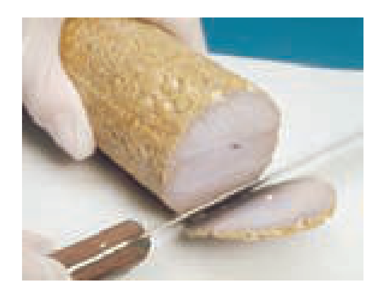
$$Na^+Cl^-(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g)$$

$$\underset{[Ne]3s^1}{Na(g)} \longrightarrow \underset{[Ne]3p^1}{Na^*(g)}$$

$$Na^*(g) \longrightarrow Na(g) + h\nu \text{ (589 nm; amarillo)}$$

Los compuestos de los metales alcalinos se utilizan en pirotecnia para fuegos artificiales.

Densidades y puntos de fusión Como se menciona en el Capítulo 9, los átomos de los elementos del grupo 1 son los mayores de su período y los radios atómicos tienden a aumentar en sentido descendente dentro del grupo. Estos átomos grandes tienen una masa por unidad de volumen relativamente baja, es decir, una baja densidad. Los metales alcalinos más ligeros (Li, Na y K) flotan en el agua. Estos grandes tamaños atómicos, combinados con el hecho de tener solo un electrón de valencia por átomo, hacen su enlace metálico bastante débil. Consecuentemente, los metales alcalinos tienen puntos de fusión bajos y son bastante blandos. Una barra de sodio tiene la consistencia de una barra de mantequilla congelada y se corta fácilmente con un cuchillo, como se muestra al margen.



▲ **Corte del sodio metálico** El sodio, un metal activo, está recubierto por una gruesa capa de óxido.

TABLA 21.2 Propiedades de los metales del grupo 1 (alcalinos)

	Li	Na	K	Rb	Cs
Número atómico	3	11	19	37	55
Config. electrónica de la capa de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Radio atómico (metálico), pm	152	186	227	248	265
Radio iónico (M^+), pm[a]	73	116	152	166	181
Electronegatividad	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8
Densidad de carga de M^+ (C mm^{-3})	98	24	11	8	6
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Potencial de electrodo $E°$, V[b]	−3,040	−2,713	−2,924	−2,924	−2,923
Punto de fusión, °C	180,54	97,81	63,65	39,05	28,4
Punto de ebullición, °C	1347	883,0	773,9	687,9	678,5
Densidad a 20 °C, g cm^{-3}	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873
Dureza[c]	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Conductividad eléctrica[d]	17,1	33,2	22,0	12,4	7,76
Color de llama	Carmín	Amarillo	Violeta	Rojo azulado	Azul
Principales líneas de emisión en el visible, nm	610,671	589	405.767	780.795	456.459

[a] Se supone un número de coordinación 4 para el Li^+ y 6 para los demás.
[b] Para la reducción $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$
[c] La dureza mide la capacidad de las sustancias para rayar, erosionar o mellarse unas a otras. En la escala de Mohs, la dureza de diez minerales varía desde la del talco (0) a la del diamante (10). Otros valores: cera (0 °C), 0,2; asfalto, 1-2; uñas, 2,5; cobre, 2,5-3; hierro, 4-5; cromo, 9. Cada sustancia solo es capaz de rayar a otras con valores de dureza inferiores.
[d] En una escala relativa en la que la plata tiene valor 100.

Potenciales de electrodo Una buena indicación del gran carácter metálico de los elementos del grupo 1 son sus potenciales de electrodo negativos y grandes. Los iones $M^+(aq)$ difícilmente se reducen a los metales M(s) y, a su vez, los metales se oxidan fácilmente a $M^+(aq)$. Todos los metales alcalinos desplazan fácilmente al $H_2(g)$ del agua.

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,M^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad \textbf{(21.2)}$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{M^+/M} \\ &= -0{,}828\text{ V} - E^\circ_{M^+/M} \end{aligned}$$

Utilizando los potenciales estándar de reducción de la Tabla 21.2, se pueden calcular los siguientes valores de E°_{cel}.

$$E^\circ_{cel} = 2{,}212\text{ V (para Li)} \quad 1{,}885\text{ V (para Na)} \quad 2{,}096\text{ V (para K)}$$
$$2{,}096\text{ V (para Rb)} \quad 2{,}095\text{ V (para Cs)}$$

Los valores de E°_{cel} indican que el litio es el agente reductor más potente de los metales alcalinos, en disolución acuosa. Pero todos los metales alcalinos son fuertes agentes reductores en disolución acuosa. Si convertimos los valores de E°_{cel} dados anteriormente, en constantes de equilibrio (K), por medio de la ecuación $K = nE^\circ_{cel}/(0{,}0592\text{ V})$ encontramos que los valores de K oscilan desde 7×10^{31} para la reacción del Na(s) con agua, a 2×10^{37} para la reacción del Li(s) con agua. La posición de equilibrio de la reacción (21.2) está muy a la derecha y por tanto, reacción (21.2) transcurre casi por completo sea cual sea el metal alcalino que la realice.

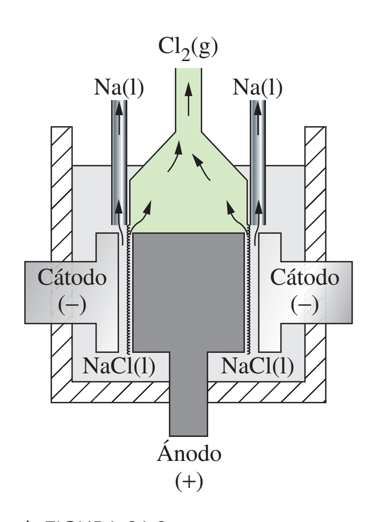
RECUERDE
que la posición de equilibrio para una reacción está controlada por factores termodinámicos, tales como E°_{cel} y K. La velocidad de una reacción, y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, están controlados por factores cinéticos.

Los experimentos muestran que el litio reacciona más lenta y menos vigorosamente con el agua, que los demás alcalinos. Para explicar esto, hay que considerar lo que sucede a la energía liberada durante la reacción, cuando el metal es oxidado por el agua. A medida que reacciona el metal, la energía liberada por la reacción va calentando el sistema, incluido el metal que no ha reaccionado. Para todos los metales alcalinos excepto el litio, la energía liberada por la reacción es suficiente para fundir el metal que no ha reaccionado. La fusión del metal aumenta la velocidad de reacción porque permite que más átomos del metal se pongan en contacto con las moléculas de agua. Como el litio no funde cuando se produce la reacción, la reacción del litio y el agua no es ni tan rápida ni tan vigorosa como la de los otros metales alcalinos.

Producción y aplicaciones de los metales alcalinos

El litio y el sodio se obtienen a partir de sus cloruros fundidos por electrólisis, Figura 21.3. Por ejemplo, la electrólisis del NaCl(l) se lleva a cabo a aproximadamente 600 °C.

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,Na(l) + Cl_2(g) \qquad \textbf{(21.3)}$$



▲ FIGURA 21.3
Celda Downs para la producción de sodio
Esta cuba electrolítica es la celda Downs. El electrolito es NaCl(l) fundido al que se añade $CaCl_2$ para rebajar el punto de fusión del NaCl(s). El sodio metal líquido se forma en el cátodo de acero y el $Cl_2(g)$ se forma en el ánodo de grafito. El cloro y el sodio se mantienen separados por una membrana de acero.

El punto de fusión del NaCl es 801 °C, una temperatura demasiado alta para llevar a cabo la electrólisis de manera rentable. El punto de fusión se reduce añadiéndole $CaCl_2$ a la mezcla. (El calcio metálico, obtenido también en la electrólisis, precipita del Na(l) al enfriarse el metal líquido. El producto final es Na con una pureza del 99,95 por ciento.)

El metal potasio se obtiene por reducción de KCl fundido con sodio líquido.

$$KCl(l) + Na(l) \xrightarrow{850\,°C} NaCl(l) + K(g) \qquad \textbf{(21.4)}$$

La reacción (21.4) es reversible; a temperaturas bajas la mayor parte del KCl(l) permanece sin reaccionar. Sin embargo, a 850 °C el equilibrio se desplaza hacia la derecha al abandonar el K(g) la mezcla fundida (una consecuencia del principio de Le Châtelier). El Na(g) presente en el K(g) se elimina condensando el vapor y llevando a cabo una destilación fraccionada de los metales líquidos. El Rb y el Cs pueden obtenerse de modo similar, con el metal Ca como agente reductor.

Como el sodio se oxida con mucha facilidad, su aplicación más importante es como agente reductor, por ejemplo, para obtener metales como titanio, circonio y hafnio.

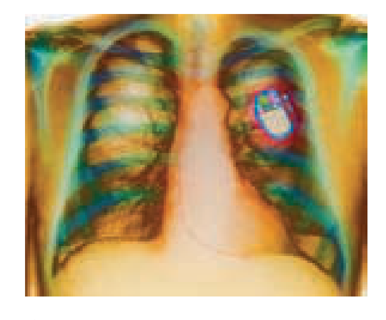
El titanio por ejemplo, se obtiene por reducción del $TiCl_4$ con sodio:

$$TiCl_4 + 4\,Na \xrightarrow{\Delta} Ti + 4\,NaCl$$

◀ Se introdujo el símbolo $\xrightarrow{\Delta}$ en el Capítulo 4, para indicar que la reacción se produce a temperatura elevada.

Otra aplicación del sodio metálico es como intercambiador de calor en reactores nucleares. El sodio líquido es especialmente adecuado para este fin porque tiene un punto de fusión bajo, un punto de ebullición alto y una presión de vapor baja. Además su conductividad térmica y calor específico son más altos que los de la mayor parte de los metales líquidos. Finalmente, su densidad y viscosidad bajas facilitan su bombeo. El sodio también se utiliza en las lámparas de vapor de sodio, muy empleadas para iluminación de exteriores. Como cada lámpara utiliza solo unos pocos miligramos de Na, la cantidad total de sodio consumida en esta aplicación es bastante pequeña.

El litio metálico se utiliza como agente de aleación para producir aleaciones con aluminio y magnesio resistentes y de baja densidad. Estas aleaciones son muy importantes en la industria aeronáutica y aereoespacial. El litio también está encontrando utilidad creciente como ánodo de baterías, en parte debido a su facilidad para oxidarse y en parte porque una pequeña masa de litio produce un número grande de electrones. Solo se necesitan consumir 6,94 g de Li (1 mol) para producir 1 mol de electrones. Las baterías de litio son especialemente útiles cuando se requiere una batería fiable y de gran duración, como en los marcapasos cardíacos. Al margen se muestra una radiografía de un marcapasos instalado.



▲ Imagen de Rayos X mostrando un marcapasos alimentado por una batería de litio.

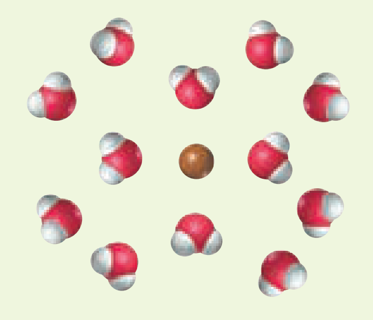
21.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué el litio es el elemento del grupo 1 que se oxida más fácilmente según sus valores de *E*° pero no lo es a juzgar por las energías de ionización?

El Li tiene el átomo más pequeño de los metales alcalinos y la más alta primera energía de ionización. Es el elemento más difícil de oxidar según la reacción $M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$. Sin embargo, la oxidación a $M^+(aq)$ es un caso distinto. Se puede considerar que esta oxidación es la suma de tres procesos hipotéticos:

$$\begin{array}{lll} \textit{Sublimación:} & M(s) \longrightarrow M(g) & \\ \textit{Ionización:} & M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^- & \\ \textit{Hidratación:} & M^+(g) \longrightarrow M^+(aq). & \\ \hline \textit{Global:} & M(s) \longrightarrow M^+(aq) + e^- & \end{array}$$

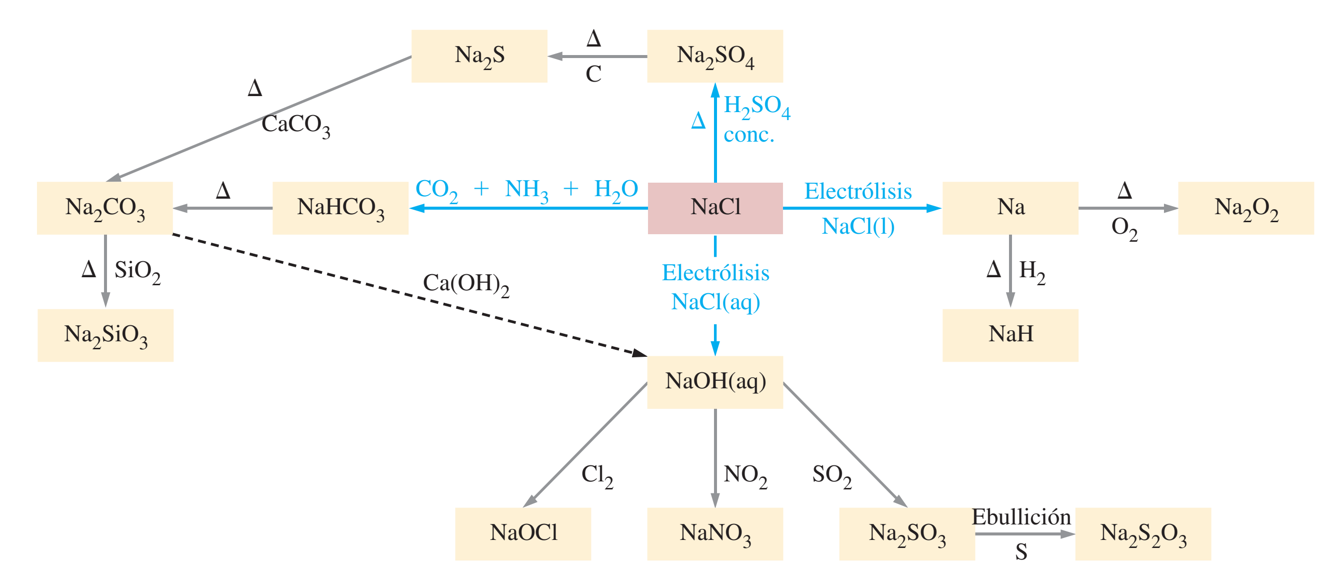
Por tanto, para comparar las tendencias a formar $M^+(aq)$ por oxidación de los metales, debemos examinar las tendencias en cada uno de estos tres procesos. Los datos del Ejercicio 59 revelan que el Li^+ tiene una energía de hidratación extraordinariamente grande, tanto como para hacer muy difícil la reducción del $Li^+(aq)$ y muy fácil la oxidación del Li(s). Esta gran energía de hidratación es consecuencia del pequeño tamaño del ion Li^+, que permite un gran acercamiento de las moléculas de agua que le rodean estableciéndose fuertes atracciones ion-dipolo entre ambos (Figura 21.4).



◀ FIGURA 21.4
Hidratación del ion Li^+
Alrededor del ion Li^+ se disponen unas pocas moléculas de H_2O unidas por fuerzas electrostáticas. Estas moléculas constituyen la esfera de hidratación primaria y están, a su vez, unidas aunque más débilmente a otras moléculas que constituyen la esfera de hidratación secundaria.

RECUERDE

que cuanto más negativo es el valor de *E*°, más difícil es la reducción y más fácil es que ocurra el proceso inverso, la semirreacción de oxidación. El valor de $E^\circ_{Li^+/Li}$, −3,040 V, está en la parte más baja de la tabla de potenciales de electrodo (*véase* la Tabla 20.1), y el Li(s) es la sustancia que más fácilmente se oxida.



▲ FIGURA 21.5
Obtención y reacciones de los compuestos de sodio
Este es un método sencillo y habitual de resumir las reacciones de un compuesto. La mayor parte de estas reacciones se describen en esta sección. Algunos de estos compuestos pueden obtenerse por otros métodos. La transformación de Na_2CO_3 en NaOH (flecha discontinua) ya no tiene importancia comercial.

Compuestos del grupo 1

Los metales del grupo 1, del Li al Fr, tienen configuración de valencia, ns^1 y presentan exclusivamente el estado de oxidación +1. La mayoría de los compuestos de los metales del grupo 1 son sólidos iónicos estables. El estudio de la química de los elementos incluye una gran cantidad de información que es difícil de organizar. La Figura 21.5 introduce un esquema muy útil para resumir la química de sus reacciones. Aunque trata de los compuestos de sodio estudiados en esta sección, se pueden construir diagramas similares para otros elementos. En estos diagramas se resalta un compuesto de importancia central (el NaCl en la Figura 21.5) y se muestra cómo pueden obtenerse otros compuestos a partir de él. Algunas de estas transformaciones tienen lugar en una sola etapa, como la reacción del NaCl con H_2SO_4 para formar Na_2SO_4 (examinada más adelante). Otras transformaciones implican dos o más reacciones consecutivas, como por ejemplo, la obtención del silicato de sodio, Na_2SiO_3. Los reactivos principales necesarios para estas transformaciones se escriben al lado de la flecha. Si se necesita calentar una mezcla de reacción, se advierte de ello mediante el símbolo Δ. En las reacciones pueden obtenerse también subproductos que no están indicados en el diagrama.

Hidratación de sales Cuando las sales se disuelven en agua, los cationes se hidratan, como sugiere la Figura 21.4. Los aniones se hidratan de forma similar, pero con la parte positiva de los átomos de hidrógeno que forman las moléculas de agua, dirigida hacia el anión. Cuando una sal cristaliza de una disolución acuosa, la sal que se obtiene puede o no, contener moléculas de agua (llamada agua de cristalización) como parte de la estructura sólida. No hay reglas para predecir con certeza si los iones van a retener toda o parte de su esfera de hidratación en el estado sólido porque hay que considerar numerosos factores. Se puede decir que los cationes con alta densidad de carga tienden a retener toda o parte de su esfera de hidratación en el estado sólido. Cuando los cationes tienen densidad de carga baja, tienden a perder su esfera de hidratación y tienden a formar sales anhidras.

Las densidades de carga de los metales alcalinos se muestran en la Tabla 21.2 y, salvo el litio y quizás el sodio, sus densidades de carga son bastante bajas; por consiguiente, la mayoría de las sales de los metales alcalinos son anhidras. Las sales de litio y sodio tienden a existir como sales hidratadas. Las fórmulas empíricas de los cloratos ilustran la mayor tendencia del Li y del Na a formar sales hidratadas: $LiClO_4 \cdot 3\,H_2O$, $NaClO_4 \cdot H_2O$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$.

EJEMPLO 21.1 Escritura de ecuaciones químicas a partir de un diagrama resumen de la química de reacciones

Utilice la información de la Figura 21.5 para escribir las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones para sintetizar carbonato de sodio a partir de cloruro de sodio.

Planteamiento

Consultemos la Figura 21.5 para encontrar la ruta desde el NaCl hasta el Na_2CO_3. Un posible camino incluye las conversiones $NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 \longrightarrow Na_2S \longrightarrow Na_2CO_3$. Para cada conversión, se indican otros reactivos necesarios, H_2SO_4, C, $CaCO_3$. Utilice esta información para escribir las ecuaciones químicas ajustadas para cada conversión, recordando que hay que incluir otros productos de las reacciones, tales como HCl, CO y CaS.

Resolución

Primero se produce $Na_2SO_4(s)$ tratando el NaCl(s) con ácido sulfúrico concentrado.

$$2\,NaCl(s) + H_2SO_4(aq\ conc.) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + 2\,HCl(g)$$

A continuación se reduce el Na_2SO_4 a Na_2S con carbono.

$$Na_2SO_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2S(s) + 4\,CO(g)$$

La etapa final es una reacción entre el Na_2S y el $CaCO_3$

$$Na_2S(s) + CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaS(s) + Na_2CO_3(s)$$

Conclusión

Hay tres conversiones y por consiguiente, tres ecuaciones químicas distintas. Cada ecuación química se ajusta y produce uno de los compuestos de sodio de la ruta escogida.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones para sintetizar nitrato de sodio a partir de cloruro de sodio.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones para sintetizar tiosulfato de sodio a partir de cloruro de sodio.

Haluros Todos los metales alcalinos reaccionan vigorosamente, a veces de modo explosivo, con los halógenos produciéndose haluros iónicos, siendo los más importantes, el NaCl y el KCl. El cloruro de sodio o sal común es el mineral más utilizado en la obtención de productos químicos. Si no aparece en la lista de productos químicos más importantes es porque se le considera una materia prima y no un producto manufacturado. Se obtienen grandes cantidades de NaCl por evaporación del agua de mar, como se muestra en la fotografía. La cantidad de cloruro de sodio utilizada anualmente en los Estados Unidos asciende a 50 millones de toneladas aproximadamente. La sal se utiliza para conservar carne y pescado, eliminar el hielo en las carreteras y regenerar las sustancias empleadas para ablandar agua. En la industria química, el NaCl es una fuente de muchos productos químicos como sodio metálico, gas cloro, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

El cloruro de potasio, KCl, se obtiene de las salmueras naturales (disoluciones concentradas de sales) y tiene sus aplicaciones más importantes en fertilizantes de plantas, porque el potasio es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas. El cloruro de

◀ Pilas de sal marina (cloruro de sodio) obtenidas por evaporación del agua del mar.

potasio también se utiliza como materia prima para la obtención de KOH, KNO_3 y otros compuestos de potasio importantes en la industria.

Hidruros de metales alcalinos Cuando un metal alcalino (M) se calienta en presencia de hidrógeno gas, se forma un hidruro iónico:

$$2\,M(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,MH(s)$$

Los hidruros de metales alcalinos contienen el ion hidruro, H^-, y tienen la estructura del cloruro de sodio. Todos los hidruros de metales alcalinos son muy reactivos. Por ejemplo, reaccionan rápidamente con agua para dar un hidróxido e hidrógeno gas:

$$MH(s) + H_2O(l) \longrightarrow MOH(aq) + H_2(g)$$

Los hidruros de metales alcalinos también reaccionan con haluros metálicos. Un ejemplo importante es la reacción del hidruro de litio y el cloruro de aluminio, $AlCl_3$, que produce el hidruro de litio y aluminio, $LiAlH_4$, y cloruro de litio. El hidruro de litio y aluminio es un fuerte agente reductor que se utiliza en química orgánica. El $LiAlH_4$ se puede obtener por medio de la reacción:

$$4\,LiH + AlCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} LiAlH_4 + 3\,LiCl$$

La reacción se realiza añadiendo LiH(s) finamente dividido a una disolución de $AlCl_3$ en un disolvente no acuoso, como el dimetileter, $(C_2H_5)_2O$. Se utiliza un disolvente no acuoso porque tanto el $LiAlH_4$ como el LiH reaccionan vigorosamente con el agua. El $LiAlH_4$ se obtiene como un sólido blanco por evaporación controlada del disolvente.

Óxidos e hidróxidos Los metales alcalinos reaccionan rápidamente con el oxígeno para dar varios óxidos iónicos. En condiciones adecuadas, generalmente en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, puede obtenerse el óxido M_2O de todos los metales alcalinos. El Li reacciona con un exceso de oxígeno dando Li_2O y una pequeña cantidad de *peróxido* de litio, Li_2O_2. El sodio reacciona con un exceso de oxígeno dando en su mayor parte el peróxido, Na_2O_2, y una pequeña cantidad de Na_2O. El potasio, rubidio y cesio reaccionan formándose los *superóxidos*, MO_2. Los óxidos, peróxidos y superóxidos son compuestos iónicos. El símbolo de Lewis para los iones O^{2-}, O_2^{2-} y O_2^- son:

$$[:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-} \qquad [:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-} \qquad [:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{.}{O}}:]^{-}$$

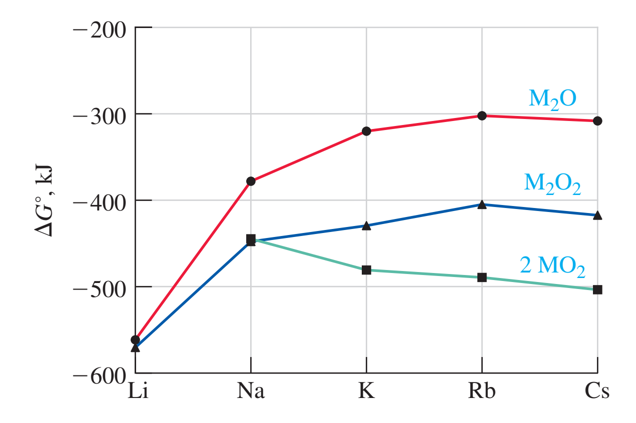
Ion óxido — Ion peróxido — Ion superóxido

Los productos principales de las reacciones de los metales alcalinos con exceso de oxígeno se resumen en la siguiente tabla:

Producto principal de la combustión			
Metal alcalino	Óxido	Peróxido	Superóxido
Li	Li_2O		
Na		Na_2O_2	
K			KO_2
Rb			RbO_2
Cs			CsO_2

► Estos no son los únicos óxidos de metales alcalinos que se forman. Se conocen nueve óxidos diferentes de cesio.

Observe que el principal producto de la combustión va desde el óxido (M_2O) al superóxido (MO_2) a medida que se desciende en el grupo, desde el Li al Cs. Si suponemos que el principal producto de la combustión es el compuesto más estable con respecto a los materiales de partida, concluiremos que el $Li_2O(s)$ es más estable que el $Li_2O_2(s)$ o el $LiO_2(s)$, pero para los iones de metales alcalinos más grandes, el $MO_2(s)$ es más estable que el $M_2O(s)$ o el $M_2O_2(s)$. En la Figura 21.6 se utilizan los valores de $\Delta_f G°$ para comparar las estabilidades de los distintos óxidos con respecto a los elementos M y $O_2(g)$.



◀ FIGURA 21.6
Estabilidades relativas de M_2O, M_2O_2 y 2 MO_2 de los metales alcalinos
Se representan los valores de $\Delta G°$ a 298 K, para la formación de $M_2O(s)$, $M_2O_2(s)$ y 2 $MO_2(s)$ a partir de M(s) y $O_2(g)$. Para el K, Rb y Cs los superóxidos son más estables que los peróxidos y monóxidos, con respecto al M(s) y $O_2(g)$. Los valores de $\Delta G°$ para el $Li_2O(s)$ y el $Li_2O_2(s)$ son muy similares a 298 K. A temperaturas más altas, $\Delta_f G°$ para el $Li_2O(s)$ es más negativo que para el $Li_2O_2(s)$.

Para el K, Rb y Cs, el superóxido es el más estable, mientras en el Li y el Na, los óxidos (M_2O) y peróxidos (M_2O_2) son más estables.

Quizá resulte sorprendente que el principal producto de la combustión sea el MO_2 (o el M_2O_2) y no el M_2O. Como el ion O^{2-}, tiene un octeto completo, es fácil pensar que el O^{2-} debe ser un ion bastante estable. Sin embargo, la estabilidad puede ser medida solo aproximadamente en función de las condiciones de referencia. Comparado con las moléculas de oxígeno, el ion O^{2-} no es muy estable. La formación del ion O^{2-} a partir de O_2 es un proceso muy endotérmico, porque hay que romper el enlace O═O y hay que añadir dos electrones al átomo de O. La formación de un mol de iones O^{2-} a partir de moléculas O_2 requiere 852 kJ de energía, como se demuestra a continuación:

▲ Los datos de la Figura 21.6 muestran que los valores de $\Delta_f G°$ para el $Li_2O(s)$ y el $Li_2O_2(s)$ son casi iguales a 298 K. En la reacción de combustión, el calor no se disipa inmediatamente, y el sistema se calienta temporalmente hasta temperaturas muy altas. A alta temperatura, el $\Delta_f G°$ para el $Li_2O(s)$ es más negativo que para el $Li_2O_2(s)$ (*véase* el Ejercicio 59) y se favorece termodinámicamente la formación de $Li_2O(s)$.

$$\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow O(g) \qquad \Delta H = \frac{1}{2}(498\ \text{kJ})$$
$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad \Delta H = -141\ \text{kJ}$$
$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad \Delta H = +744\ \text{kJ}$$
$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad \Delta H = 852\ \text{kJ}$$

La formación de los iones O_2^- o O_2^{2-} requiere mucha menos energía porque no hay que romper el enlace O═O. Como la energía necesaria para formar los iones O^{2-} es tan grande, es sorprendente que se forme el óxido $M_2O(s)$.

El consumo de energía en la formación de los iones M^+ y O^{2-} se recupera cuando se combinan los iones M^+ y O^{2-} para formar el $M_2O(s)$:

$$2\,M^+(g) + O^{2-}(g) \longrightarrow M_2O(s) \qquad \Delta H < 0$$

La variación de entalpía del proceso anterior es la energía de red (*véase* el Capítulo 12). La formación del $Li_2O(s)$ a partir de Li(s) y $O_2(g)$ es muy favorable porque la energía de red del Li_2O es muy grande (muy negativa). La energía de red del Li_2O es grande porque el ion Li^+ es pequeño y puede colocar a su alrededor los iones O^{2-} de forma muy eficiente. Las energías de red del Na_2O, K_2O, Rb_2O y Cs_2O son mucho menores (menos negativas) que la del Li_2O, y por tanto, la formación redes M_2O es menos favorable. Cuanto mayor es el ion de metal alcalino, más eficientemente coloca a su alrededor los iones más grandes (O_2^{2-} o O_2^-) y por tanto, los metales alcalinos grandes reaccionan con exceso de oxígeno para dar M_2O_2 y MO_2.

La combustión del Li(s) en exceso de oxígeno produce algo de $Li_2O_2(s)$ como producto minoritario, lo que sugiere que el $Li_2O_2(s)$ es un compuesto razonablemente estable. El sólido Li_2O_2 se descompone a Li_2O cuando se calienta a 300 °C:

$$Li_2O_2(s) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Los otros peróxidos de metales alcalinos hay que calentarlos a más de 500 °C para que se produzca la descomposición. La descomposición del $Li_2O_2(s)$ a $Li_2O(s)$ es termodinámicamente favorable porque hay una gran diferencia en las energías de red de ambos sólidos, pero la descomposición puede también ser asistida cinéticamente, como se sugiere a continuación:

$$Li^+ \; Li^+ \left[O - O \right]^{2-} \longrightarrow Li^+ \; Li^+ \left[O \right]^{2-} \; O$$

Debido al gran poder polarizante del ion Li^+, los electrones en el enlace O_2^{2-} son arrastrados desde el enlace a uno de los átomos de oxígeno, produciendo un ion O^{2-} y un átomo de oxígeno. El átomo de oxígeno se combina posteriormente con otro átomo de oxígeno para formar una molécula de O_2.

Los peróxidos tienen muchas aplicaciones. Por ejemplo, el peróxido de sodio se utiliza como agente blanqueador y potente agente oxidante. El peróxido de litio o el peróxido de sodio se utilizan en dispositivos de emergencia para respirar en submarinos y naves espaciales, porque reaccionan con el dióxido de carbono para producir oxígeno:

$$2\,M_2O_2(s) + 2\,CO_2(s) \longrightarrow 2\,M_2CO_3(s) + O_2(s) \qquad (M = Li, Na) \qquad \textbf{(21.5)}$$

El KO_2, superóxido de potasio, también puede utilizarse para este fin. Los óxidos, peróxidos y superóxidos de los metales alcalinos reaccionan con agua formándose disoluciones básicas. La reacción de un óxido de metal alcalino con agua es una reacción ácido-base que produce el hidróxido del metal alcalino.

La ecuación química y la ecuación iónica neta para la reacción se dan a continuación:

$$M_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MOH(aq)$$
$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq)$$

La disolución resultante es bastante básica porque un mol de óxido produce dos moles de iones hidróxido.

El ion peróxido reacciona con agua de forma similar, produciendo iones hidróxido y peróxido de hidrógeno:

$$O_2^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2O_2(aq)$$

El peróxido de hidrógeno se dismuta lentamente en agua y oxígeno (*véase* la Sección 5.5)

El ion superóxido reacciona con agua para dar iones hidróxido, peróxido de hidrógeno y oxígeno:

$$2\,O_2^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2O_2(aq) + O_2(g)$$

Los hidróxidos de los metales del grupo 1 son bases fuertes porque se disocian liberando iones hidróxido en disolución acuosa. Como se vio en la Sección 20.8, el hidróxido de sodio se produce comercialmente por electrólisis del NaCl(aq). El $Na^+(aq)$ no se modifica en la electrólisis, el $Cl^-(aq)$ se oxida a $Cl_2(g)$ y el H_2O se reduce a $H_2(g)$. El KOH y el LiOH se obtienen de manera similar. Los hidróxidos de los metales alcalinos pueden también obtenerse por reacción de los metales del grupo 1 con agua (Ecuación 21.2). Una importante aplicación de los hidróxidos alcalinos es en la fabricación de jabones y detergentes, como veremos a continuación.

Carbonatos y sulfatos Con la excepción del Li_2CO_3, los carbonatos de los metales alcalinos (M_2CO_3) son solubles en agua y pueden calentarse a muy altas temperaturas (>800 °C) antes de descomponerse en $M_2O(s)$ y $CO_2(g)$. La menor solubilidad del Li_2CO_3 y su menor estabilidad con respecto al óxido son ejemplos particulares de una observación más general: *los compuestos derivados del primer miembro de un grupo suelen ser bastan-*

te diferentes de los compuestos derivados de los otros miembros del grupo. Generalmente, el segundo miembro del grupo tiene la química más representativa del grupo. No hay una explicación sencilla para este hecho, pero en muchos casos, la química singular del primer miembro del grupo se puede atribuir a su pequeño tamaño, que le inhabilita para expandir su capa de valencia, especialmente para los elementos del bloque *p* y sus enlaces π.

El *carbonato de litio* se utiliza en el tratamiento de personas con psicosis bipolar. Una dosis diaria de 1-2 g de Li_2CO_3 mantiene un nivel de Li^+ de 1 milimol por litro en la sangre. Aparentemente este tratamiento influye en el equilibrio de Na^+ y K^+ y de Mg^{2+} y Ca^{2+} a través de las membranas celulares.

El *carbonato de sodio* (ceniza de sosa) se utiliza principalmente en la fabricación de vidrio. El Na_2CO_3 producido en los Estados Unidos actualmente procede, en su mayor parte, de fuentes naturales como el mineral *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot nH_2O$, que se encuentra en lagos secos en California y en inmensos depósitos en el oeste del estado norteamericano de Wyoming. En el pasado, el carbonato de sodio se obtenía, en su mayor parte, a partir de NaCl, $CaCO_3$ y NH_3, utilizando un proceso introducido por el químico belga Ernest Solvay en 1863.

El gran éxito del *proceso Solvay* con respecto al método de síntesis descrito en el Ejemplo 21.1 se debe a la utilización eficiente de algunas materias primas mediante reciclado. En la Figura 21.7 se muestra un esquema del proceso. La etapa clave implica la reacción entre el NH_3(aq) y el CO_2(g) en NaCl(aq) saturada. De los posibles compuestos iónicos susceptibles de precipitar de esta mezcla NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ y NH_4HCO_3, el menos soluble es el $NaHCO_3$, *hidrógeno carbonato de sodio* (bicarbonato de sodio). La siguiente ecuación resume la descripción del proceso:

$$Na^+(aq) + Cl^-(aq) + NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \textbf{(21.6)}$$

En la industria, la reacción anterior se realiza, en realidad, en dos etapas. En la primera, se burbujea amoníaco en una disolución de salmuera (NaCl) concentrada y en la segun-

◀ El término *ceniza* significa producto obtenido por calcinación o combustión. Los primeros materiales alcalinos (especialmente el carbonato de potasio o *potasa*) se extraían de las cenizas de plantas quemadas. El primer procedimiento de obtención comercial de la *ceniza de sosa* fue el proceso Leblanc descrito en el Ejemplo 21.1.

▲ El mineral *trona*, procedente de Green River, estado de Wyoming, es actualmente la fuente principal de Na_2CO_3 en los Estados Unidos.

Salmuera NaCl, H_2O → Salmuera amoniacal ← Amoníaco NH_3

Caliza $CaCO_3$ → Calcinación: $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

Salmuera amoniacal → (NaCl, H_2O, NH_3) → Carbonatación: $Na^+ + Cl^- + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4^+ + Cl^-$ ← CO_2 (de Calcinación)

H_2O, CaO → Apagado: $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

Carbonatación → Filtro → Producto $NaHCO_3$

Filtro → NH_4Cl → Recuperación de amoníaco: $Ca(OH)_2 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$ ← $Ca(OH)_2$ (de Apagado)

Recuperación de amoníaco → NH_3 → Amoníaco; → Subproducto $CaCl_2$

▲ FIGURA 21.7
Proceso Solvay para la obtención de $NaHCO_3$
La secuencia de la reacción principal se señala por medio de flechas continuas y las reacciones de reciclado por medio de flechas discontinuas.

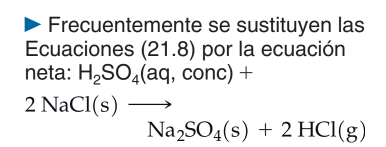
da, se burbujea CO_2 en la salmuera amoniacal. El bicarbonato de sodio se puede aislar y vender o convertir en carbonato de sodio por calentamiento, como muestra la reacción (21.7):

$$2\,NaHCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad \textbf{(21.7)}$$

Una característica digna de reseñar del proceso Solvay es que solo implica reacciones sencillas de precipitación y ácido-base. Otra característica es la manera eficiente en que los materiales obtenidos en una etapa se reciclan o se utilizan en la etapa siguiente. El reciclado tiene sentido desde el punto de vista ecónomico. Un proceso en el que se reciclan materiales minimiza la utilización de materias primas (cuya adquisición supone un gasto) y recorta la producción de subproductos (cuya eliminación supone un gasto). Así cuando se calienta la caliza ($CaCO_3$) para producir el reactivo CO_2, el otro producto de la reacción, CaO, también se utiliza. El CaO se transforma en $Ca(OH)_2$ que a su vez es utilizado para transformar el NH_4Cl (otro subproducto) en NH_3(g). El NH_3(g) se recicla para producir sales amoniacales.

El proceso Solvay tiene solo un último subproducto, $CaCl_2$, para el que la demanda es muy limitada. Antes se utilizaba el $CaCl_2$ para derretir el hielo en carreteras en el invierno (*véase* la Sección 13.8) y para controlar el polvo en carreteras sin pavimentar en el verano [gracias a la delicuescencia del $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (*véase* la Sección 13.7)]. Sin embargo, la mayor parte del $CaCl_2$ se arrojaba en los lagos y arroyos locales (especialmente en el lago Onondaga, cerca de Solvay, estado americano de Nueva York), ocasionando un gran daño medioambiental en la zona. La normativa medioambiental no permite hacer más vertidos, y debido en parte a esta normativa, pero principalmente por motivos económicos, las fuentes naturales del carbonato de sodio han sustituido al proceso Solvay en los Estados Unidos. Sin embargo, el proceso todavía se utiliza mucho en otras partes del mundo.

El *sulfato de sodio*, Na_2SO_4, se obtiene en parte de fuentes naturales, en parte mediante reacciones de neutralización y en parte mediante un proceso descubierto por Johann Rudolf Glauber en 1625.


► Frecuentemente se sustituyen las Ecuaciones (21.8) por la ecuación neta: $H_2SO_4(aq, conc) + 2\,NaCl(s) \longrightarrow Na_2SO_4(s) + 2\,HCl(g)$

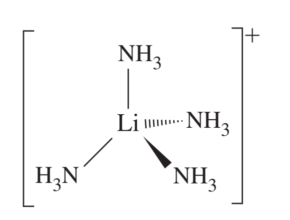
$$\begin{aligned} H_2SO_4(\text{aq conc.}) + NaCl(s) &\xrightarrow{\Delta} NaHSO_4(s) + HCl(g) \\ NaHSO_4(s) + NaCl(s) &\xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + HCl(g) \end{aligned} \qquad \textbf{(21.8)}$$

La estrategia de las reacciones (21.8) es la producción de un ácido *volátil* (HCl) por calentamiento de una de sus sales (NaCl) con otro ácido *no volátil* (H_2SO_4). Se pueden producir otros ácidos mediante reacciones similares. La principal aplicación del Na_2SO_4 es en la industria del papel. En el proceso de fabricación del papel basto denominado «kraft», la lignina no deseada se elimina de la madera mediante una disolución alcalina de Na_2S. El Na_2S se produce por reducción del Na_2SO_4 con carbono.

$$Na_2SO_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2S(s) + 4\,CO(g)$$

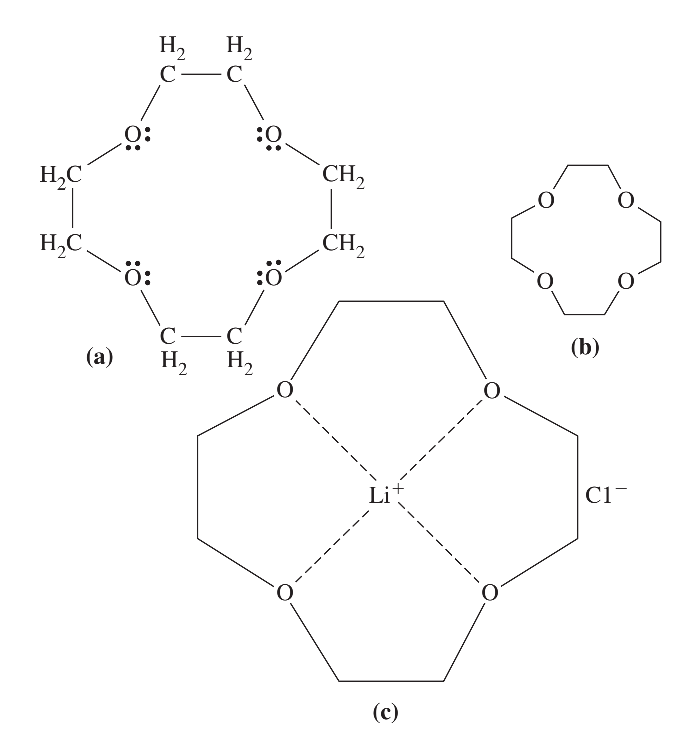
Se requieren aproximadamente 49 kg de Na_2SO_4 por cada tonelada de papel producida.

Complejos de metales alcalinos La mayor parte de los metales alcalinos muestran poca, o ninguna tendencia a formar complejos con bases de Lewis neutras, como el NH_3, porque la mayor parte de ellos tienen densidades de carga relativamente pequeñas. Sin embargo, el ion Li^+ tiene una densidad de carga anormalmente alta y presenta una mayor tendencia a formar complejos con bases simples de Lewis. Por ejemplo, en presencia de amoníaco, el ion litio forma un complejo tetraédrico, $[Li(NH_3)_4]^+$, que se muestra al margen.



▲ El complejo $[Li(NH_3)_4]^+$

En 1967, Charles J. Pedersen publicó el descubrimiento de un tipo de base de Lewis que podía coordinarse con los «recalcitrantes iones de metales alcalinos», dijo en la lección Nobel de 1987. La estructura de la base de Lewis es la de un anillo de átomos de oxígeno conectados por unidades $-CH_2CH_2-$, como se muestra en la Figura 21.8(a). Pedersen llamó a estructura anular, *éteres corona*, porque recuerdan una corona de un monarca. Los éteres corona se nombran de manera muy intuitiva. Por ejemplo, el éter corona de la



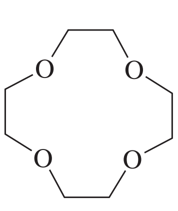
◀ FIGURA 21.8
El éter 12-corona-4 y el complejo [Li(12-corona-4)]$^+$
(a) El éter 12-corona-4 consiste en un anillo de 12 átomos, de los cuales 4 son átomos de oxígeno. **(b)** Representación simplificada del éter 12-corona-4. **(c)** En el complejo [Li(12-corona-4)]$^+$ la densidad electrónica es cedida por los átomos de oxígeno al ion Li^+.

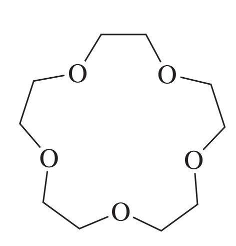
Figura 21.8 se llama 12-corona-4 porque el anillo consta de 12 átomos de carbono y oxígeno, y de los 12 átomos del anillo, 4 son de oxígeno. La Figura 21.8(b) muestra su fórmula de líneas y ángulos. Cuando se forma el complejo con el ion metálico, éste se encapsula como muestra la Figura 21.8(c). El ion metálico se mantiene en ese lugar por la cesión de densidad electrónica de los átomos de oxígeno.

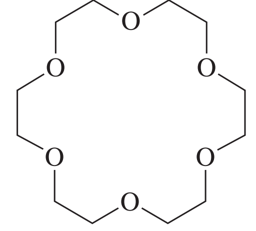
El tamaño de la cavidad en el éter corona depende del número de unidades $-OCH_2CH_2-$ del anillo, como se muestra en la Figura 21.9. El tamaño de la cavidad es uno de los factores que determinan qué cationes se unirán a un determinado éter corona. El diámetro de un ion K^+ es 304 pm y por tanto se ajusta bastante bien en la cavidad de un éter 18-corona-6. Por tanto, el ion K^+ se une preferentemente a un 18-corona-6, mientras que los iones Li^+ y Na^+ se enlazan menos eficientemente. La ecuación química que representa la unión de un catión metálico a un 18-corona-6 es:

$$M^+ + \text{18-corona-6} \rightleftharpoons [M(\text{18-corona-6})]^+$$

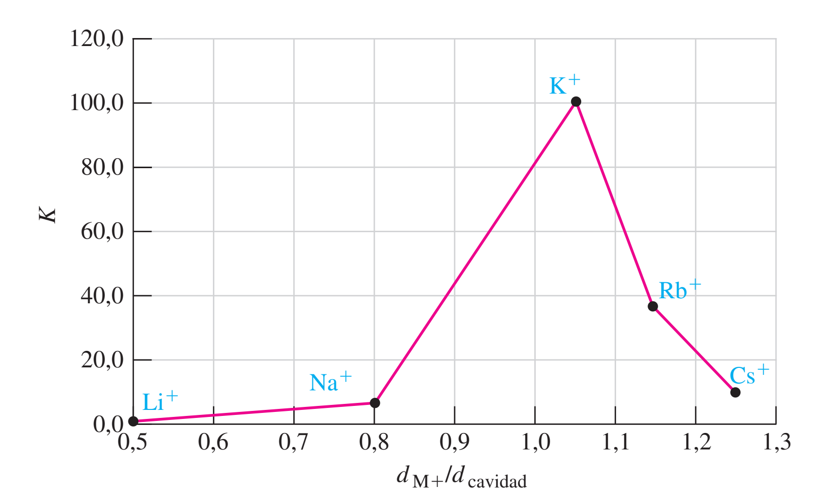
Las constantes de equilibrio para la reacción de los iones de metales alcalinos con el éter 18-corona-6 se representan en la Figura 21.10, que muestra el mayor valor para el complejo con K^+, en parte porque se ajusta mejor a la cavidad del 18-corona-6. Sin embargo, los valores de las constantes de equilibrio no son suficientemente diferentes como para hacer al 18-corona-6 selectivo para el K^+; los otros iones de metales alcalinos también forman complejos con el 18-corona-6, en distintas proporciones.


12-corona-4


15-corona-5


18-corona-6

◀ FIGURA 21.9
Tres éteres corona diferentes
El tamaño de la cavidad de un éter corona aumenta con el número de átomos en el anillo.



▶ FIGURA 21.10
Selectividad del 18-corona-6
Representación de los valores de log K para la reacción de los iones de los metales alcalinos (M^+) con el 18-corona-6 en agua a 25 °C, frente a la relación de diámetros, $d_{M^+}/d_{cavidad}$. La constante de equilibrio para el K^+ es la mayor porque el radio de este catión es el que mejor se ajusta a esta cavidad.

La formación de complejos con los éteres corona se utiliza en síntesis orgánica para disolver reactivos iónicos en disolventes no polares, como el benceno. Por ejemplo, el $KMnO_4$ no es soluble en benceno puro, pero el [K(18-corona-6)][MnO_4] es soluble. El complejo $[K(18\text{-corona-}6)]^+$ es soluble en disolventes no polares porque la mayor parte del complejo esta formado por su esqueleto hidrocarbonado, que es compatible con otras moléculas no polares. El ion MnO_4^- se queda en la proximidad del catión complejado debido a la atracción electrostática de la carga positiva del complejo. Sin embargo, el ion MnO_4^- no interacciona fuertemente con las moléculas no polares del benceno y por eso, resulta difícil de disolver. Por ello, el MnO_4^- es mucho más reactivo en benceno que en agua.

▶ Una emulsión es una suspensión de un líquido en otro (*véase* la Tabla 13.4). Un jabón es un emulsionante porque facilita la formación de una emulsión de pequeñas gotas de aceite en agua.

Detergentes y jabones de metales alcalinos Un **detergente** es un agente de limpieza utilizado principalmente por su capacidad de emulsionar grasas. Aunque el término *detergente* incluye los jabones ordinarios, se utiliza principalmente para referirse a algunos productos sintéticos como el sulfato laurílico de sodio, cuya obtención incluye las siguientes transformaciones.

$$\underset{\text{alcohol laurílico}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{hidrógeno sulfato laurílico}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H} \longrightarrow \underset{\text{sulfato laurílico de sodio}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-\ Na^+}$$

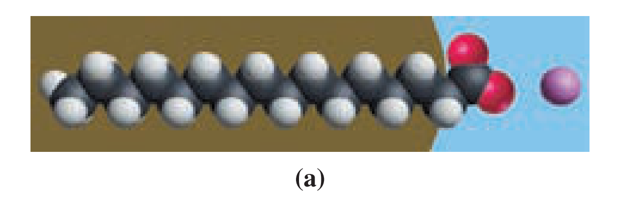
Observe que el anión sulfato laurílico tiene una larga cola no polar, y una cabeza muy polar (negativamente cargada). Esta estructura es común a todos los detergentes y jabones, como se verá más adelante.

Un **jabón** es un tipo específico de detergente constituido por una sal de un hidróxido metálico y un ácido graso. Un ejemplo es el jabón de sodio del ácido palmítico que podemos representar como el producto de la reacción entre el ácido palmítico y el NaOH.

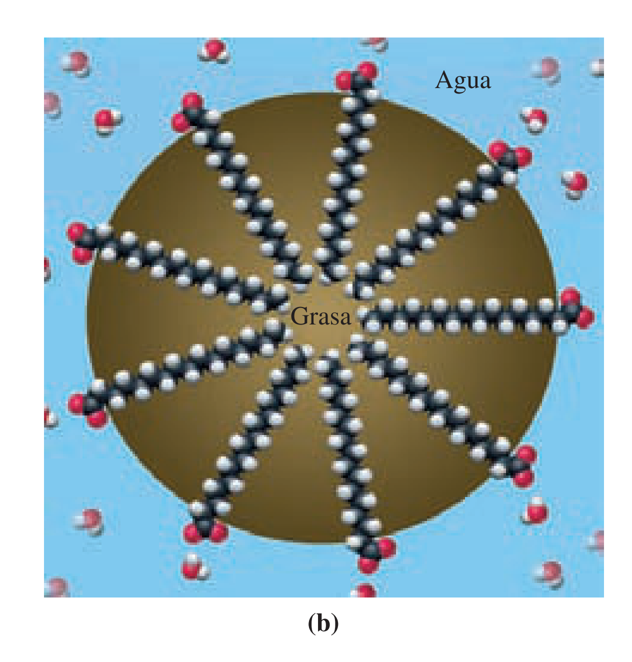
$$\underset{\text{ácido palmítico}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H} + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underset{\substack{\text{palmitato de sodio}\\ \text{(un jabón)}}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-\ Na^+} + H_2O \qquad \textbf{(21.9)}$$

Observe, de nuevo, la larga cola no polar del anión del jabón y su cabeza polar. La Figura 21.11 ilustra la acción detergente del palmitato de sodio.

Los jabones de sodio son los jabones ordinarios de pastilla dura. Los jabones de potasio tienen puntos de fusión bajos y son jabones blandos. El estearato de litio ($C_{17}H_{35}CO_2Li$), un jabón no utilizado con fines domésticos, espesa los aceites transformándolos en grasas. Estas grasas tienen excelentes propiedades como lubricantes y repelentes del agua tanto a alta como a baja temperatura. Estas grasas permanecen en contacto con las partes móviles metálicas en condiciones tales que el aceite por sí solo se escaparía.



(a)



(b)

▲ FIGURA 21.11
Estructura de moléculas de jabón y su acción limpiadora.
(a) La molécula de palmitato de sodio tiene una parte no polar larga introducida en una gotita de grasa y una cabeza polar orientada hacia el medio acuoso.
(b) Las interacciones electrostáticas entre las cabezas polares y las moléculas de agua hacen que la gotita de grasa se emulsione o solubilize.

21.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Al calentar los nitratos MNO_3 (M = Na, K, Rb, Cs) se descomponen a nitritos (MNO_2); mientras que el $LiNO_3$ se descompone a Li_2O. Sugiera una explicación para esta diferencia de comportamiento. Escriba las reacciones ajustadas de las dos reacciones.

21.3 Grupo 2. Metales alcalinotérreos

En su conjunto, los metales alcalinotérreos del grupo 2 son tan frecuentes como los del grupo 1. La Tabla 21.3 muestra que el calcio y el magnesio son especialmente abundantes. Incluso el berilio, el miembro del grupo 2 menos abundante, es accesible porque aparece en los depósitos del mineral *berilo*, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, que se muestra al margen. Los otros elementos del grupo 2 suelen presentarse en forma de carbonatos, sulfatos y silicatos. El radio, como el francio, su vecino del grupo 1, es un elemento radiactivo que aparece solo como trazas. El radio es más interesante por sus propiedades radiactivas que por su semejanza química con otros elementos del grupo 2.

Los óxidos e hidróxidos de los metales del grupo 2, aunque solo sean un poco solubles en agua, son básicos o *alcalinos*. Antiguamente se denominaba «tierras» a las sustancias insolubles que no se descomponían al calentarse. Este es el origen de la denominación del grupo 2: **metales alcalinotérreos**.

Los metales más pesados del grupo 2, Ca, Sr, Ba y Ra, desde el punto de vista químico (por ejemplo, en cuanto a su capacidad para reaccionar con el agua y los ácidos formando compuestos iónicos) son casi tan activos como los metales del grupo 1. En cuanto a algunas propiedades físicas (por ejemplo, densidad, dureza y punto de fusión) todos los elementos del grupo 2 son metales más típicos que los elementos del grupo 1, como puede verse comparando los datos de las Tablas 21.2 y 21.4.

La Tabla 21.4 indica que las propiedades físicas del berilio no se corresponden con las de los otros elementos del grupo 2. Por ejemplo, tiene un punto de fusión más alto y una dureza mucho mayor. Sus propiedades químicas también son muy distintas. Por ejemplo,

- el Be es bastante inerte respecto del aire y el agua.
- el BeO no reacciona con el agua, mientras que los otros óxidos MO forman $M(OH)_2$.

TABLA 21.3 Abundancias de los elementos del grupo 2

Elementos	Abundancias, ppm[a]	n° de orden
Be	2	51
Mg	27 640	6
Ca	46 600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	Trazas	—

[a] Gramos por cada 1 000 kg de la corteza terrestre sólida.

▲ Cristal de esmeralda, procedente del mineral *berilo*, encajado en una matriz de calcita.

TABLA 21.4 Propiedades de los metales del grupo 2 (alcalinotérreos)

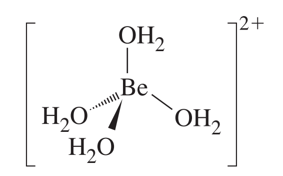
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Número atómico	4	12	20	38	56
Configuración electrónica de la capa de valencia	111	160	197	215	222
Radio atómico (metálico), pm	41	86	114	132	149
Radio iónico (M^+), pm[a]	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Densidad de carga de M^+ ($C\ mm^{-3}$)	1108	120	52	33	23
Primera energía de ionización, $kJ\ mol^{-1}$	899,4	737,7	589,7	549,5	502,8
Potencial de electrodo $E°$, V[b]	−1,85	−2,356	−2,84	−2,89	−2,92
Punto de Fusión, °C	1278	648,8	839	769	729
Punto de ebullición, °C	2970[c]	1090	1483,6	1383,9	1637
Densidad a 20 °C, $g\ cm^{-3}$	1,85	1,74	1,55	2,54	3,60
Dureza[c]	~5	2,0	1,5	1,8	~2
Conductividad eléctrica[d]	39,7	35,6	40,6	6,90	3,20
Color de la llama	Ninguno	Ninguno	Rojo-naranja	Escarlata	Verde

[a] Se supone un número de coordinación 4 para el Be^{2+} y 6 para los demás.
[b] Para la reducción $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$.
[c] Punto de ebullición a 5 mm Hg de presión
[d] *Véanse* las notas c y d al pie de la Tabla 21.2.

- El Be y el BeO se disuelven en disoluciones muy básicas formándose el ion $[Be(OH)_4]^{2-}$
- El $BeCl_2$ y BeF_2 son malos conductores de la electricidad en estado fundido; son sustancias covalentes.

El peculiar comportamiento químico del berilio está relacionado con la alta densidad de carga del catión berilio. El berilio tiene tendencia limitada a formar compuestos iónicos porque el pequeño ion Be^{2+} polariza a cualquier anión que se aproxime, atrayendo densidad electrónica hacia sí y creando enlaces con significado caracter covalente. Por ello, los compuestos de berilio muestran propiedades de los más típicos sólidos covalentes. Por ejemplo, mientras los otros óxidos del grupo 2 son básicos, el BeO es un óxido *anfótero* que reacciona con ácidos y bases fuertes produciendo iones complejos:

$$BeO(s) + H_2O(l) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow [Be(H_2O)_4]^{2+}(aq)$$
$$BeO(s) + H_2O(l) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(aq)$$



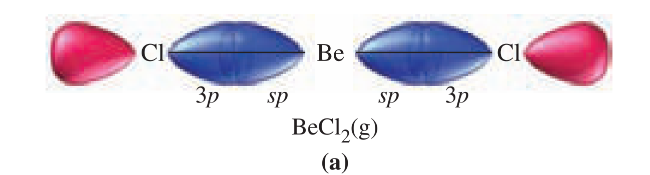
▲ Forma tetraédrica del ion $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

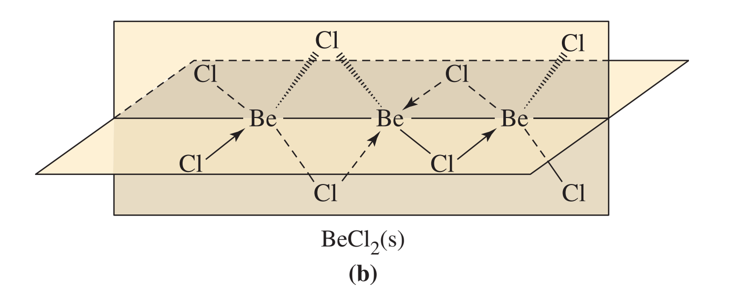
En estos iones complejos, se cede densidad electrónica desde el H_2O o OH^- al Be^{2+} por el gran poder polarizante del ion Be^{2+}. Los complejos resultantes tienen una estructura bien definida; el ion $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ tiene la estructura tetraédrica que se muestra al margen.

La reacción del berilio metálico con disoluciones ácidas producen hidrógeno y compuestos iónicos como $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$. En el $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ las moléculas de agua se unen covalentemente a los iones Be^{2+}, produciendo cationes complejos, $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ que junto a los aniones Cl^- forman la red cristalina. En los compuestos covalentes, los átomos de Be parece que utilizan orbitales híbridos, orbitales *sp* en el $BeCl_2(g)$ y sp^3 en el $BeCl_2(s)$ (Figura 21.12).

21.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Al ir del $BeCl_2$ monomérico al dímero $(BeCl_2)_2$ y al $(BeCl_2)_n$ polimérico, la disposición atómica alrededor del átomo de berilio va cambiando desde lineal a trigonal, y después, a tetraédrica. ¿Por qué ocurre esto?





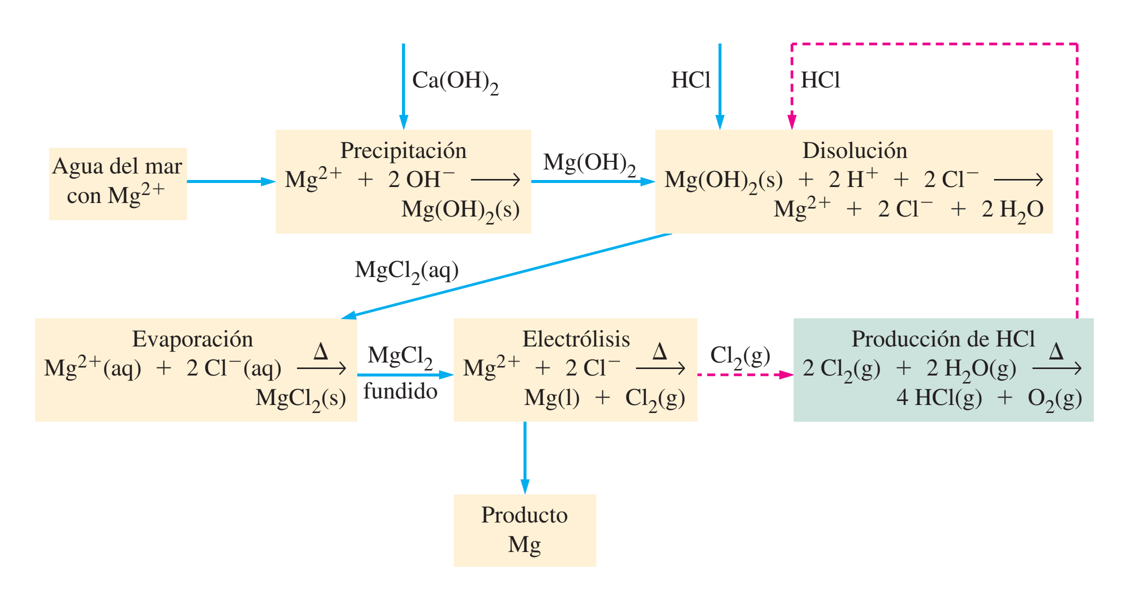
◀ FIGURA 21.12
Enlaces covalentes en el $BeCl_2$
(a) En el $BeCl_2$ gaseoso existen moléculas discretas con el esquema de enlace mostrado aquí. **(b)** En el $BeCl_2$ sólido hay dos átomos de Cl unidos a un átomo de Be por enlaces covalentes normales. Los otros dos átomos de Cl están unidos por enlaces covalentes coordinados (indicados mediante flechas), utilizando los pares de electrones solitarios de los átomos de Cl. Estos dos tipos de enlaces son indistinguibles una vez formados. Las unidades $BeCl_2$ se unen constituyendo largas cadenas de moléculas poliméricas $(BeCl_2)_n$.

Producción y aplicaciones de los metales alcalinotérreos

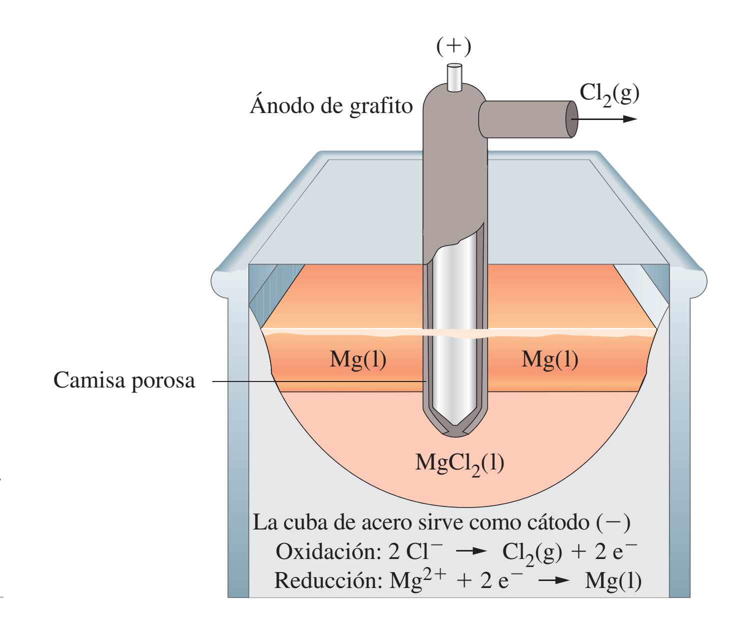
El mejor método para obtener metales del grupo 2 (excepto el Mg) es reduciendo sus sales con otros metales activos. El berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, es la fuente natural de los compuestos de berilio. El mineral se procesa para obtener BeF_2, que se reduce con Mg para dar Be(s). El metal berilio encuentra aplicación como agente de aleaciones ligeras cuando se precisa un material de baja densidad. Como es capaz de soportar la fatiga metálica, una aleación de cobre con aproximadamente el 2 por ciento de Be se utiliza para muelles, clips y contactos eléctricos. El átomo de Be no absorbe fácilmente rayos X o neutrones y por ello se utiliza el berilio para hacer ventanas de tubos de rayos X y algunos componentes de reactores nucleares. Las aplicaciones del berilio y sus compuestos están limitadas por su toxicidad. Además se sospecha que son carcinógenos incluso a niveles tan bajos en el aire como 0,002 ppm.

El calcio, estroncio y bario se obtienen reduciendo sus óxidos con aluminio; el Ca y el Sr también pueden obtenerse por electrólisis de sus cloruros fundidos. El calcio metálico se utiliza principalmente como agente reductor para obtener a partir de sus óxidos o fluoruros otros metales como el U, Pu y la mayor parte de los lantánidos. El estroncio y el bario tienen alguna aplicación en aleaciones, pero algunos de sus compuestos (que veremos más adelante) son bastante importantes. Algunas sales de Sr y Ba proporcionan colores de gran viveza para fuegos artificiales.

El magnesio metálico se obtiene por electrólisis del cloruro fundido en el *proceso Dow*. En la Figura 21.13 se muestra un esquema de este proceso y en la Figura 21.14 se repre-



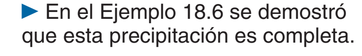
◀ FIGURA 21.13
Proceso Dow para la obtención de Mg.
La secuencia de la reacción principal se señala por medio de flechas continuas y el reciclado del $Cl_2(g)$ por medio de flechas discontinuas.



▶ FIGURA 21.14
Electrólisis del $MgCl_2$ fundido
El electrolito es una mezcla fundida de NaCl, $CaCl_2$ y $MgCl_2$. Esta mezcla tiene un punto de fusión bajo y una conductividad eléctrica mayor que la del $MgCl_2$ por sí solo; si se controla el voltaje cuidadosamente, solo se reduce el Mg^{2+} en la electrólisis.

senta la electrólisis de $MgCl_2$(l). Al igual que el proceso Solvay para fabricar $NaHCO_3$, el proceso Dow hace uso de transformaciones químicas sencillas y del reciclado.

La fuente del magnesio es el agua del mar o las salmueras naturales. La abundancia de Mg^{2+} en el agua del mar es aproximadamente de 1350 mg/L. La primera etapa del proceso Dow es la precipitación de $Mg(OH)_2$ con cal apagada [$Ca(OH)_2$] como fuente de OH^-. La cal apagada se forma por reacción entre la cal viva (CaO) y el agua. El precipitado de $Mg(OH)_2$ se lava, se filtra y se disuelve en HCl(aq). El $MgCl_2$(aq) concentrado resultante se seca por evaporación, se funde y se somete a electrólisis, proporcionando Mg metálico puro y Cl_2(g). El Cl_2(g) se convierte en HCl que se recicla.


▶ En el Ejemplo 18.6 se demostró que esta precipitación es completa.

El magnesio tiene una densidad menor que cualquier otro metal utilizado para estructuras. Los objetos ligeros tales como partes de aeronaves se fabrican con aleaciones de magnesio con aluminio y otros metales. El magnesio es un buen agente reductor y se utiliza en varios procesos metalúrgicos, tales como la producción de berilio ya mencionada. La facilidad con la que se oxida el magnesio es también el motivo de su utilización en la protección anódica contra la corrosión (Sección 20.6). La aplicación más espectacular del magnesio puede que sean los fuegos artificiales, porque arde en el aire con una brillante luz blanca.

21.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Las buenas propiedades reductoras del magnesio se demuestran cuando arde en atmósfera de dióxido de carbono puro. Escriba la posible ecuación(es) de esta reacción.

Compuestos del grupo 2

Los metales alcalinitérreos tienen siempre el estado de oxidación +2 en sus compuestos. Recuerde que los átomos de los metales del grupo 2 tienen configuración de valencia ns^2 y son los electrones ns^2 los que se pierden cuando se forman compuestos con los no metales. Los metales alcalinotérreos forman fundamentalmente compuestos iónicos, pero hay enlaces covalentes evidentes en algunos compuestos de magnesio y especialmente en los de berilio.

Los compuestos de los elementos del grupo 2 tienen propiedades distintas de las de los compuestos del grupo 1. En algunos casos esta diferencia puede atribuirse al menor tamaño y a la mayor carga de los cationes del grupo 2. Por ejemplo, la energía de red del $Mg(OH)_2$ es aproximadamente −3000 kJ mol^{-1} mientras que la del NaOH es de aproximadamente −900 kJ mol^{-1}. Esta diferencia en la energía de red ayuda a explicar la bue-

na solubilidad del NaOH en agua, obteniéndose disoluciones de hasta 20 M, y la escasa solubilidad del $Mg(OH)_2$, con $K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$. Los hidróxidos más pesados del grupo 2 son algo más solubles que el $Mg(OH)_2$. Otros compuestos de alcalinotérreos que solo son un poco solubles son los carbonatos, fluoruros y óxidos.

Haluros Los metales del grupo 2 reaccionan directamente con los halógenos para formar haluros.

$$M(s) + X_2 \longrightarrow MX_2(s) \qquad \textbf{(21.10)}$$
$$(M = \text{metal del grupo 2 y } X = F, Cl, Br, o\ I)$$

Sin embargo, el procedimiento habitual para preparar $MX_2(s)$ en su forma anhidra, es deshidratar los hidratos obtenidos por reacción del metal y un haluro de hidrógeno, HX(aq). Sin embargo, este método de preparación no puede usarse para preparar haluros de berilio, porque los hidratos de estos haluros se descomponen a Be(OH)(s) por calentamiento, Por ejemplo, cuando se calienta el $[Be(H_2O)_4]Cl_2(s)$ se produce la siguiente reacción:

$$[Be(H_2O)_4]Cl_2(s) \xrightarrow{\Delta} Be(OH)_2(s) + 2\,H_2O(g) + 2\,HCl(g)$$

En su lugar, el $BeCl_2$ se prepara a partir de BeO y CCl_4, como se muestra a continuación:

$$2\,BeO + CCl_4 \xrightarrow{1070\ K} 2\,BeCl_2 + CO_2$$

Los haluros tienen diversas aplicaciones. Por ejemplo, el $MgCl_2$, además de utilizarse para obtener el magnesio metálico, se utiliza para proteger la madera del fuego, en cementos especiales, en cerámicas, para tratar tejidos y como sal refrigerante.

Óxidos e hidróxidos Todos los metales del grupo 2 arden en el aire produciendo óxidos MO(s):

$$2\,M(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MO(s)$$

En presencia de oxígeno en exceso, los metales más pesados del grupo 2, como el bario, forman peróxidos:

$$Ba(s) + O_2(g) \longrightarrow BaO_2(s)$$

Los peróxidos de Mg, Ca, y Sr también son conocidos pero son menos estables, presumiblemente porque la densidad de carga del Mg^{2+}, Ca^{2+} y Sr^{2+} es suficientemente grande como para producir la descomposición del grupo O_2^{2-}, como se ha sugerido en el apartado de óxidos del grupo 1. Calentando los peróxidos se descomponen para dar MO(s) y $O_2(g)$:

$$MO_2(s) \xrightarrow{\Delta} MO(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Aunque los óxidos del grupo 2 pueden obtenerse quemando los metales en aire u oxígeno (o por descomposición térmica de los peróxidos), el mejor método de prepararlos, excepto el BeO(s), es la descomposición térmica de los carbonatos:

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MO(s) + CO_2(g) \quad (M = Mg, Ca, Sr, y\ Ba) \qquad \textbf{(21.11)}$$

Un óxido particularmente útil es el óxido de calcio, CaO(s), conocido como **cal viva**. Se utiliza en el tratamiento de aguas y la eliminación del $SO_2(g)$ en los gases de las chimeneas de las centrales térmicas y en la fabricación de $Ca(OH)_2$ una base fuerte, muy importante y barata. La conversión de CaO en $Ca(OH)_2$ es un ejemplo de la conversión de óxidos en hidróxidos del grupo 2:

$$MO(s) + H_2O(l) \longrightarrow M(OH)_2(aq) \qquad \textbf{(21.12)}$$

Todos los hidróxidos de los metales del grupo 2 son bases fuertes. El $Ca(OH)_2$ se llama **cal apagada,** y es la base fuerte más barata del comercio. No es muy soluble en agua, pero tiene múltiples aplicaciones, tales como en los procesos Solvay y Dow.

La mezcla de cal apagada, arena y agua es el conocido mortero utilizado para unir ladrillos. Los ladrillos absorben el exceso de agua del mortero, que se pierde a continuación por evaporación. El mortero fragua definitivamente cuando el $CO_2(g)$ del aire reacciona con el $Ca(OH)_2(s)$ formándose $CaCO_3(s)$, como se muestra a continuación:

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(g) \qquad \textbf{(21.13)}$$

La forma final del mortero es una mezcla compleja de carbonato de calcio hidratado y silicato (procedente de la arena).

La reacción 21.13 es general para todos los hidróxidos del grupo 2. Los restauradores de obras de arte utilizan esta reacción para preservar los objetos artísticos. Por ejemplo, los frescos (pinturas murales disueltas en yeso) resquebrajados se rocían con una disolución acuosa de $Ba(NO_3)_2$. Una vez que la disolución ha tenido tiempo suficiente para rellenar las pequeñas grietas y huecos, se aplica sobre la superficie del fresco una disolución acuosa de amoníaco. El amoníaco eleva el pH de la disolución, formándose $Ba(OH)_2$. Al evaporarse el exceso de agua, el dióxido de carbono del aire reacciona con hidróxido de bario produciéndose carbonato de bario insoluble que cementa y fortalece el fresco resquebrajado sin dañar sus delicados colores.

21.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Comente la frase: «La mejor forma de preparar BeO es calentar el compuesto $BeCO_3(s)$». Si no está de acuerdo con esta frase, sugiera una alternativa.

Hidratación de sales Otra característica común de los compuestos de alcalinotérreos es la formación de *hidratos*. Los hidratos típicos son $MX_2 \cdot 6\ H_2O$, donde M = Mg, Ca o Sr y X = Cl o Br. El ion Ba^{2+} tiene densidad de carga baja y poca o ninguna tendencia a retener su esfera de hidratación, en estado sólido. Las fórmulas de los hidratos de los nitratos de los alcalinotérreos ilustran que el grado de hidratación desciende a medida que la densidad de carga del ion metálico disminuye: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, $Ba(NO_3)_2$.

Carbonatos y sulfatos Los carbonatos del grupo 2 y los sulfatos de Ca, Sr y Ba son insolubles en agua. Debido a ello, estos compuestos son los minerales más importantes de los metales del grupo 2. El más conocido es el $CaCO_3$, componente principal de la roca *caliza*. Si una caliza contiene más del 5 por ciento de $MgCO_3$, se suele denominar caliza dolomítica o *dolomita*. También pueden encontrarse en la caliza, arcilla, arena o cuarzo. La principal aplicación de la caliza (aproximadamente el 70 por ciento) es como material de construcción. Otras aplicaciones son como fundente en procesos metalúrgicos, como fuente de cal viva y cal apagada y como materia prima del vidrio. Un *fundente* metalúrgico es un material que se combina con las impurezas durante la producción de un metal y las elimina al formarse un líquido que fluye fácilmente denominado *escoria fusible* (*véase* la Sección 23.3).

▲ La descomposición (calcinación) de la caliza se lleva a cabo en un horno rotatorio alargado, ya sea para producir cal viva, CaO, o cemento Portland.

El *cemento Portland*, otro producto importante de la caliza, es una mezcla compleja de silicatos y aluminatos de calcio. Se produce en largos hornos rotatorios en los que se calientan hasta temperatura cada vez más altas las mezclas de caliza, arcilla y arena mientras que se inclina lentamente el horno. Primero se elimina la humedad y después el agua unida químicamente. Este proceso va seguido por la descomposición (calcinación) de la caliza en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$. Finalmente el CaO se combina con la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3) procedentes de la arena y la arcilla formándose silicatos y aluminatos. El cemento puro no tiene gran resistencia. Sin embargo, al mezclarlo con arena, grava y agua fragua en un material parecido a una roca denominado *hormigón*. El cemento de Portland es un material especialmente valioso para construir pilares de puentes y otras estructuras bajo el agua porque fragua incluso en estas condiciones, es un cemento *hidraúlico*.

El $CaCO_3$ blanco puro se utiliza en muchos productos. Por ejemplo, en la fabricación de papel para proporcionarle brillo, opacidad, suavidad y capacidad de absorber bien la tinta. Es especialmente adecuado en los nuevos procesos de fabricación de papel no ácido (alcalino) que puede resistir más de 300 años. El $CaCO_3$ se utiliza como material de relleno en plásticos, caucho, baldosas, masillas y adhesivos, así como en alimentos y cosméticos. También se utiliza como antiácido y como suplemento en la dieta para prevenir la osteoporosis, una enfermedad en la que los huesos se hacen porosos, frágiles, rompiéndose fácilmente.

Hacen falta tres etapas para obtener $CaCO_3$ puro a partir de la caliza: (1) descomposición térmica de la caliza (**calcinación**), (2) reacción del CaO con el agua (apagado) y (3) conversión de una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2(s)$ en precipitado de $CaCO_3$ (carbonatación).

Calcinación: $$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad \textbf{(21.14)}$$

Apagado: $$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \quad \textbf{(21.15)}$$

Carbonatación: $$Ca(OH)_2(s) + CO_2(aq) \xrightarrow{aq} CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad \textbf{(21.16)}$$

La calcinación de la caliza, reacción (21.14), es muy reversible a temperatura ambiente. Por tanto, es necesario alta temperatura y eliminar continuamente el $CO_2(g)$ del horno para prevenir la reacción reversible.

La caliza ($CaCO_3$) también es responsable de las bellas formaciones naturales que se encuentran en las cuevas de terrenos calizos. El agua de lluvia es un poco ácida debido al $CO_2(g)$ disuelto y es fundamentalmente una disolución de ácido carbónico, H_2CO_3

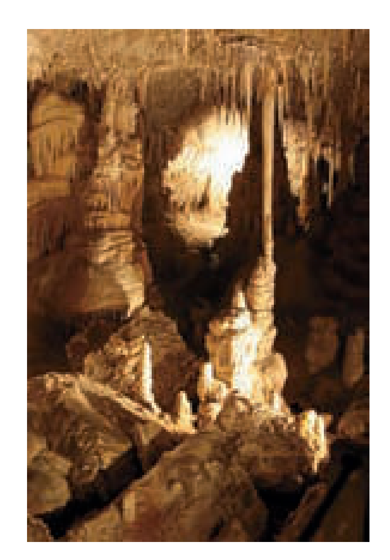
$$CO_2(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O(aq)^+ + HCO_3^-(aq) \quad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7} \quad \textbf{(21.17)}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11} \quad \textbf{(21.18)}$$

Aunque los carbonatos no son muy solubles en agua, se disuelven fácilmente en disoluciones ácidas, debido a su carácter básico. Cuando las aguas superficiales un poco ácidas penetran por los huecos de las rocas calizas, el $CaCO_3$ insoluble se convierte en $Ca(HCO_3)_2$, que es soluble.

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2(aq) \quad K = 2{,}6 \times 10^{-5} \quad \textbf{(21.19)}$$

Con el tiempo esta acción disolvente puede ocasionar una gran cavidad en la roca caliza, una cueva caliza. Sin embargo, la reacción (21.19) es reversible y la evaporación de la disolución hace que se pierda agua y CO_2 y que el $Ca(HCO_3)_2(aq)$ se convierta otra vez en $CaCO_3(s)$. Este proceso ocurre muy lentamente, pero a lo largo de un período de muchos años, al gotear el $Ca(HCO_3)_2(aq)$ desde el techo de la cueva, el $CaCO_3(s)$ permanece en depósitos con forma de carámbanos denominados **estalactitas**. Parte de la disolución que gotea alcanza el suelo sin descomponerse y se forman depósitos de caliza sobre el suelo en formaciones denominadas **estalagmitas**. Con el tiempo, algunas estalactitas y estalagmitas crecen simultáneamente formándose columnas de caliza (Figura 21.15).



▲ FIGURA 21.15
Estalactitas y estalagmitas
Las estalactitas penden del techo; las estalagmitas surgen desde el suelo.

Otro importante mineral que contiene calcio es el *yeso*, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$. Anualmente se consumen 50 millones de toneladas de yeso en los Estados Unidos. Aproximadamente la mitad de esta cantidad se transforma en el *hemihidrato*, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, denominado **yeso cocido o yeso mate**.

$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O(s) + \tfrac{3}{2}H_2O(g) \quad \textbf{(21.20)}$$

Al mezclarse con agua, el yeso cocido se transforma de nuevo en el yeso ordinario. Como se expande al fraguar, las mezclas de yeso cocido y agua son útiles para hacer moldes de un objeto reteniendo sus detalles. El yeso cocido se utiliza mucho en joyería y en trabajos dentales. Sin embargo, la aplicación más importante es para obtener paneles con los que se recubren paredes interiores y tabiques en la construcción de edificios.

El sulfato de bario ha tenido aplicaciones importantes en la obtención de imágenes en medicina porque el bario es opaco a los rayos X. Aunque el ion bario es tóxico, el compuesto $BaSO_4$ es muy insoluble y se puede utilizar sin riesgos para proteger el estómago o el tracto gastrointestinal superior con una «papilla de bario» y el tracto inferior con un «enema de bario.»

▲ Objetos de yeso cocido y moldes utilizados para hacerlos.

21.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

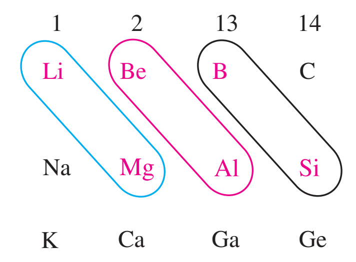
Sugiera una razón por la que el ion berilio hidratado es, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, mientras que ion magnesio hidratado es, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

Relación diagonal entre el litio y el magnesio

Se han descrito las tendencias en la tabla periódica tanto verticalmente (hacia abajo en un grupo) como horizontalmente (a lo largo de los períodos), pero el estudio de la química del litio y el magnesio revela una **relación diagonal**. Veamos cuáles son estas semejanzas.

La siguiente lista contiene algunas de las semejanzas químicas entre el litio y el magnesio que conducen a una relación diagonal entre ellos:

- El litio y el magnesio se combinan con O_2 para dar un óxido y no un peróxido.
- Los carbonatos de litio y magnesio se descomponen térmicamente para dar el óxido y dióxido de carbono. Los carbonatos del resto de metales del grupo 1 son estables a la descomposición térmica.
- Las sales de litio y magnesio están muy hidratadas.
- Los fluoruros de litio y magnesio son poco solubles en agua, mientras que los fluoruros de los otros miembros del grupo 1 son solubles.
- El LiOH es el menos soluble de los hidróxidos del grupo 1, y el $Mg(OH)_2$ es solo ligeramente soluble en agua.



▲ FIGURA 21.16
Relaciones diagonales
Los dos elementos encerrados en cada círculo tienen muchas propiedades similares.

La relación diagonal entre el litio y el magnesio se puede entender en función de las densidades de carga. Las similaridades en la densidad de carga aparecen por el aumento de tamaño del Mg^{2+} con respecto al Li^+, que se compensa por el aumento de la carga. Ambos iones tienen gran poder polarizante, y sus compuestos tienen un grado de covalencia alto. También existen relaciones diagonales entre el Be y el Al y entre el B y el Si, como se muestra en la Figura 21.16.

21.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El litio y el magnesio se combinan con N_2 para dar los nitruros Li_3N y Mg_3N_2, respectivamente. Sugiera una razón para justificar este fenómeno y escriba las ecuaciones químicas de las reacciones.

EJEMPLO 21.2 Identificación de elementos y compuestos a partir de la descripción de la química de reacciones

En un experimento, 0,1 mol de un metal del grupo 1, M, reacciona con suficiente oxígeno para dar 0,05 mol de un compuesto X. El compuesto X reacciona con agua dando un hidróxido como único producto. En otro experimento, 0,1 mol de M reaccionan con agua para dar 0,1 mol de hidróxido y 0,05 mol de un gas Y. Identifique el metal y los compuestos X e Y. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones descritas.

Planteamiento

Se describen tres reacciones y se da alguna información de cada una de ellas. Una manera de enfocar el problema es escribir parcialmente las ecuaciones de estas reacciones y utilizar la información dada para completarlas.

Resolución

Se nos dice que M es un metal del grupo 1, por tanto su hidróxido tiene fórmula MOH. Las ecuaciones químicas parciales serán:

$$M + O_2 \longrightarrow X$$
$$X + H_2O \longrightarrow MOH$$
$$M + H_2O \longrightarrow MOH + \frac{1}{2}Y$$

Todos los metales alcalinos reaccionan con agua para dar MOH e H_2. Por tanto, Y debe ser H_2. En la primera reacción, X podría ser M_2O, M_2O_2 o MO_2. Sin embargo, la segunda reacción tiene un solo producto. Como M_2O_2 y MO_2 reaccionan con agua dando MOH y otros productos, X no puede ser ni M_2O_2 ni MO_2. Por tanto, X debe ser M_2O. El único metal alcalino que reacciona con oxígeno para dar M_2O como producto principal, es el litio, por tanto, M debe ser Li. Las ecuaciones químicas completas son:

$$2\,Li(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Li_2O(s)$$
$$Li_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,LiOH(s)$$
$$Li(s) + H_2O(l) \longrightarrow LiH(aq) + \frac{1}{2}H_2(g)$$

Conclusión

La clave de este problema está en reconocer que solo el óxido normal, M_2O, reacciona con agua para dar MOH como único producto y que el litio es el único metal alcalino que produce M_2O.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El nitrato de sodio (0,1 mol) reacciona con sodio metal (0,3 mol) para dar un compuesto X (0,2 mol) y nitrógeno gas (0,05 mol). El compuesto X (0,1 mol) reacciona con oxígeno (0,05 mol) para dar un compuesto Y (0,1 mol) solamente. Identifique X e Y y escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones descritas.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Un metal del grupo 2 (0,1 mol) se calienta con carbono (0,2 mol) a 1100 °C para producir un solo compuesto X (0,1 mol). Cuando el compuesto X (0,1 mol) se calienta en exceso de N_2 se produce carbono sólido (0,1 mol) y un compuesto Y (0,1 mol). El sulfato del metal del grupo 2 se utiliza en el yeso cocido y el anión del compuesto Y es isoelectrónico con el CO_2. Identifique X e Y, escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones descritas y describa la forma del anión Y.

21.4 Grupo 13. La familia del boro

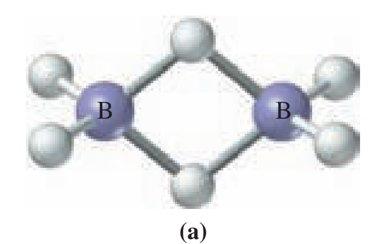
El único elemento del grupo 13 que es casi exclusivamente no metálico por sus propiedades físicas y químicas, es el boro. El resto de los miembros del grupo 13, Al, Ga, In y Tl son metálicos y se estudiarán al final de esta sección. En este grupo encontramos por primera vez elementos con más de un estado de oxidación, todos los elementos del grupo tienen los estados de oxidación +1 y +3. El boro es un no metal y forma fundamentalmente compuestos covalentes. Los demás, a pesar de ser metales, suelen formar compuestos covalentes. La tendencia a formar enlaces covalentes puede atribuirse a las altas densidades de carga (Tabla 21.5) de sus iones. Una alta densidad de carga significa que los iones del grupo 13 tienen gran poder polarizante y conducen a la formación de un enlace covalente entre el catión y el anión.

TABLA 21.5 Densidades de carga de los elementos del grupo 13 en el estado de oxidación +3

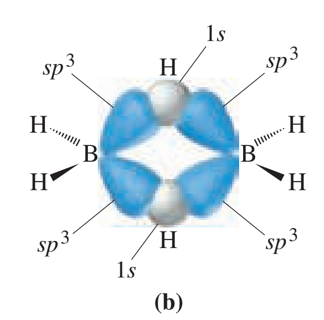
Elemento	Densidad de carga, C mm^{-3}
B	1663
Al	364
Ga	261
In	138
Tl	105

El boro y sus compuestos

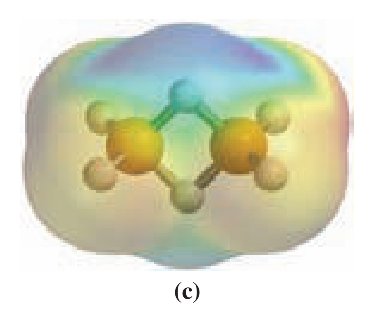
Muchos compuestos de boro no tienen un octeto en torno al átomo central de boro, lo que hace que sean *deficientes en electrones*. Esto también hace que sean ácidos de Lewis fuertes. La deficiencia electrónica de algunos compuestos de boro conduce a un tipo de enlace que no nos hemos encontrado hasta ahora. Este tipo de enlace aparece en los hidruros de boro.



(a)

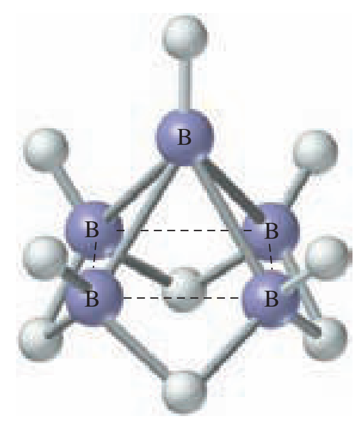


(b)



(c)

▲ FIGURA 21.17
Estructura del diborano, B_2H_6
(a) Estructura molecular.
(b) Enlaces.
(c) Mapa de potencial electrostático.



▲ FIGURA 21.18
Estructura del pentaborano, B_5H_9
Los átomos de boro se unen por enlaces multicentrados B—B—B. Cinco de los átomos de H se unen a un átomos de B cada uno. Los otros cuatro átomos de H hacen de puente entre los pares de átomos de B.

Hidruros de boro La molécula de BH_3 (borano) puede existir como un intermedio de reacción, pero no ha sido aislada como compuesto estable. El átomo de B del BH_3 no tiene un octeto completo porque tiene solo seis electrones alrededor. El hidruro de boro más simple que ha sido aislado es el **diborano**, B_2H_6, una molécula difícil de describir con simplicidad: ¿que une las dos unidades de borano en la fórmula estructural que se da a continuación?

```
   H   H
   |   |
H—B ? B—H
   |   |
   H   H
```

Para explicar la estructura y el enlace del B_2H_6 se necesitan nuevos conceptos de la teoría de enlace, concretamente de la teoría de orbitales moleculares. El problema es el siguiente: en la molécula de B_2H_6 hay solo *12* electrones de valencia (tres de cada uno de los dos átomos de B y uno de cada uno de los seis átomos de H). Sin embargo, el número mínimo de electrones en orbitales atómicos de la capa de valencia necesarios para escribir una estructura de Lewis para el B_2H_6 semejante a la del C_2H_6 es *14* (cuatro de cada uno de los dos átomos de B y uno de cada uno de los seis átomos de H).

La estructura del diborano se muestra en la Figura 21.17. Los dos átomos de B y los cuatro átomos de H están en el mismo plano (el plano perpendicular al de la página). Los orbitales utilizados por los átomos de B para unirse a estos cuatro átomos de H pueden considerarse como sp^3. Hay ocho electrones implicados en estos cuatro enlaces. Esto deja cuatro electrones para unir los dos átomos restantes de H a los dos átomos de B y también para unir entre sí los dos átomos de B. Esto se consigue si cada uno de los dos átomos de H está unido simultáneamente a los *dos* átomos de B.

Los «puentes» de átomos son en realidad bastante frecuentes, aunque hasta ahora no se habían presentado muchas ocasiones de estudiarlos (*véase* la discusión sobre el Al_2Cl_6 al final de esta sección). Sin embargo, los puentes B—H—B son especiales porque tienen solo *dos* electrones compartidos entre *tres* átomos. Por este motivo, estos enlaces se denominan enlaces de dos electrones y *tres centros*.

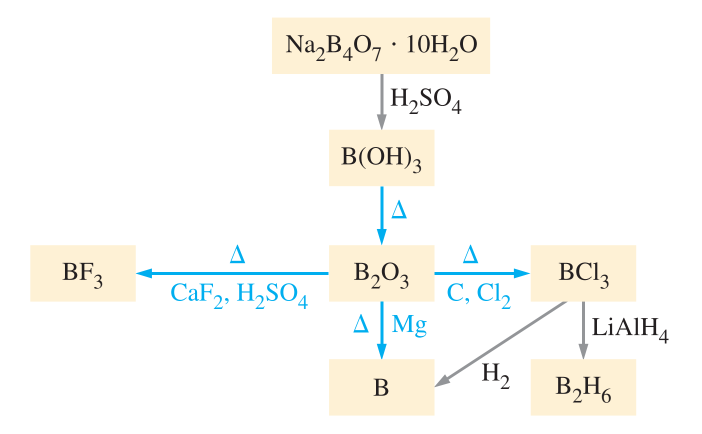
Podemos racionalizar el enlace en estos enlaces de tres centros mediante la teoría de orbitales moleculares. Los seis orbitales atómicos de la Figura 21.17(b), (dos orbitales sp^3 de cada átomo de B y un orbital *s* de cada átomo de H) para formar *seis* orbitales moleculares en estos dos enlaces puente. *Dos* de los seis orbitales moleculares son orbitales enlazantes, y estos son los orbitales en los que se sitúan los cuatro electrones. El concepto de enlaces puente puede extenderse a los enlaces B—B—B para describir la estructura de otros boranos como el B_5H_9 (*véase* la Figura 21.18).

Los hidruros de boro, que se utilizan mucho en reacciones de síntesis de compuestos orgánicos, continuan proporcionando nuevos e interesantes avances de la química.

Otros compuestos de boro Los compuestos de boro están distribuidos ampliamente en la corteza terrestre, pero las menas concentradas se encuentran en muy pocos lugares: Italia, Rusia, Tíbet, Turquía y las zonas desérticas de California. Los minerales típicos de estas menas son el borato hidratado *bórax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$. La Figura 21.19 indica cómo puede convertirse el bórax en varios compuestos de boro.

El *perborato de sodio*, $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$ es uno de los compuestos útiles que puede obtenerse por cristalización de una disolución de bórax y peróxido de hidrógeno. Esta fórmula es engañosamente simple; una fórmula más precisa es $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6\ H_2O$. El perborato de sodio contiene el ion perborato, $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$, cuya estructura se muestra en la Figura 21.20. Este compuesto es la alternativa a las lejías tradicionales y es utilizado en lejías para prendas de color. La clave de su acción está en la presencia de dos grupos peroxo (—O—O—) que hacen de puente entre los átomos de boro en el ion $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$.

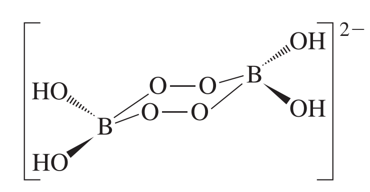
Uno de los compuestos clave para sintetizar otros compuestos de boro es el *ácido bórico*, $B(OH)_3$. La débil naturaleza ácida del ácido bórico se origina de una manera poco usual: el compuesto $B(OH)_3$ es deficiente en electrones y acepta un ion OH^- proceden-



▲ FIGURA 21.19
Obtención de algunos compuestos de boro
El bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, se transforma en $B(OH)_3$ por reacción con H_2SO_4. Cuando se calienta mucho el $B(OH)_3$, se transforma en B_2O_3. A partir del B_2O_3 pueden obtenerse muchos compuestos de boro y el propio boro.

te de la disociación del agua formándose el ion complejo $[B(OH)_4]^-$. Así que la fuente de H_3O^+ en el $B(OH)_3(aq)$ es la propia agua. Este esquema de disociación, junto con el hecho de ser el $B(OH)_3$ un ácido *mono*prótico y no *tri*prótico, indica que la mejor fórmula del ácido bórico es $B(OH)_3$ y no H_3BO_3.

$$B(OH)_3(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq) \qquad K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$$



▲ FIGURA 21.20
Ion perborato

Las sales borato, como es de esperar para las sales de ácido débil, dan disoluciones básicas al hidrolizarse, por ello se utilizan para limpiar. El ácido bórico también se emplea como insecticida, especialmente para matar cucarachas y como antiséptico en disoluciones para lavar los ojos. Los compuestos de boro se utilizan en productos tan diversos como adhesivos, cemento, desinfectantes, fertilizantes, ignífugos, vidrio, herbicidas, fundentes metalúrgicos y lejías y tintes de tejidos.

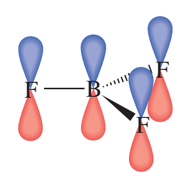
Los haluros de boro, en particular el BF_3 y el BCl_3, son ejemplos del comportamiento de los compuestos de boro como ácidos de Lewis. Por ejemplo, el BF_3 puede reaccionar con el dietiléter, $(C_2H_5)_2O$, para formar un **aducto**:

CH3CH2—Ö:(CH2CH3) + BF3 ⟶ (CH3CH2)2O→BF3

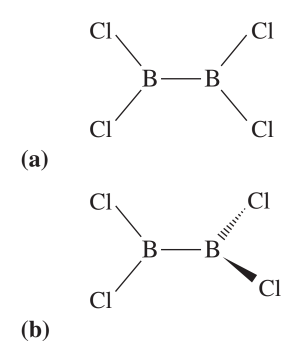
aducto

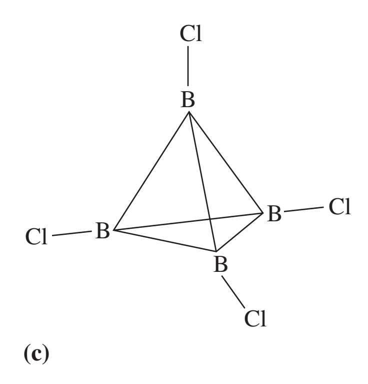
En la formación del aducto, se forma un enlace covalente coordinado entre un ácido de Lewis y una base de Lewis, con el par de electrones procedentes de la base. En la reacción anterior, la transferencia de densidad electrónica de la base de Lewis al ácido de Lewis se señala por una flecha roja. Aunque un enlace covalente coordinado es indistinguible de un enlace covalente normal, una vez formado, en ocasiones se utilizará una flecha en lugar de un trazo recto, para identificar al enlace covalente coordinado. Obsérvese que la hibridación del átomo de boro cambia de sp^2 a sp^3 cuando el BF_3 y el $(C_2H_5)_2O$ forman el aducto.

A diferencia del BH_3, el BF_3 no dimeriza, y la energía del enlace boro-fluor en el BF_3 es muy alta (646 kJ mol^{-1}), comparable con la energía de enlace de muchos enlaces dobles. Una posible explicación es que en la molécula de BF_3 hay algo de enlace π, además del enlace σ. En la Figura 21.21 se muestra que se puede formar un sistema de electrones π deslocalizados, entre los orbitales $2p$ vacíos del átomo de boro y un orbital $2p$ lleno de cada átomo de fluor.



▲ FIGURA 21.21
Electrones π deslocalizados en el BF_3
Los orbitales $2p$ de los átomos de B y F se solapan para formar un sistema de electrones π deslocalizados.





▲ FIGURA 21.22
Estructuras de (a) B_2Cl_4 plana (b) B_2Cl_4 no plana (c) B_4Cl_4 tetraédrica

La evidencia del enlace π en el BF_3 es que la longitud del enlace B—F aumenta (de 130 pm a 145 pm) cuando el BF_3 reacciona con F^- para formar el ion BF_4^-. En el BF_4^- los orbitales 2*s* y 2*p* del átomo de boro se utilizan en el enlace σ y no están disponibles para el enlace π. En los otros trihaluros de boro, como el BCl_3 también hay enlace π pero en menor cuantía. La evidencia menor del enlace π en el BCl_3 es que el BCl_3 es un ácido de Lewis más fuerte que el BF_3, lo cual demuestra la mayor tendencia del BCl_3 a formar aductos.

El boro forma distintos haluros, muchos de ellos contienen enlaces B—B. Algunos de ellos se muestran en la Figura 21.22. Uno de estos compuestos, B_2Cl_4, se obtiene por reacción del BCl_3 con Cu:

$$2\,BCl_3 + 2\,Cu \longrightarrow B_2Cl_4 + 2\,CuCl$$

El B_2Cl_4 es un compuesto interesante porque en fase sólida (punto de fusión −92,6 °C) adopta una geometría plana (*véase* la Figura 21.22a) pero en fase gaseosa (punto de ebullición 65,5 °C) no es plana (*véase* la Figura 21.22b).

Otro cloruro de boro interesante es el B_4Cl_4 que consiste en una disposición tetraédrica de los átomos de boro con un átomo de cloro unido a cada átomo de boro (*véase* la Figura 21.22c). La molécula de B_4Cl_4 es muy deficiente en electrones y el enlace se suele describir como enlaces de tres centros y dos electrones.

21.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El boro forma un compuesto de fórmula $B_2H_2(CH_3)_4$. Sugiera una posible estructura.

EJEMPLO 21.3 Ecuaciones químicas a partir de un esquema resumen de química de reacciones

Basándose en la Figura 21.19, escriba ecuaciones químicas para las transformaciones sucesivas de bórax a **(a)** ácido bórico, **(b)** B_2O_3 y **(c)** metal boro impuro.

Planteamiento

La Figura 21.19 indica las sustancias clave que intervienen en cada reacción. Podemos escribir reacciones químicas incompletas para cada reacción e identificar los otros posibles reactivos y productos.

Resolución

(a) La transformación del bórax, una sal, en ácido bórico requiere H_2SO_4. La ecuación química incompleta para la reacción es:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow B(OH)_3(aq)$$

Esta es una reacción ácido-base. Los otros productos serán Na_2SO_4 y agua. La reacción no implica cambios en los estados de oxidación, y debe poder ajustarse por tanteo. La ecuación química ajustada es:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow 4\,B(OH)_3(aq) + Na_2SO_4(aq) + 5\,H_2O(l)$$

(b) El $B(OH)_3$ se puede convertir en B_2O_3 por calentamiento. La transformación de un hidróxido en un óxido requiere que se libere H_2O. La ecuación química ajustada para la conversión del $B(OH)_3$ en B_2O_3 es:

$$2\,B(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$$

(c) El B se obtiene calentando el B_2O_3 con Mg. La ecuación química incompleta es:

$$B_2O_3(s) + Mg(s) \xrightarrow{\Delta} B(s)$$

El otro producto debe ser MgO. La ecuación química ajustada es:

$$B_2O_3(s) + 3\,Mg(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,B(s) + 3\,MgO(s)$$

Conclusión

El esquema resumen de las reacciones identifica solamente algunas de las sustancias participantes en las rutas de reacción. Escribiendo las ecuaciones químicas incompletas se hace más fácil identificar los reactivos y productos que faltan.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Basándose en la Figura 21.19, escriba ecuaciones químicas para la secuencia de reacciones de transformación del bórax en diborano.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Basándose en la Figura 21.19, escriba ecuaciones químicas para la secuencia de reacciones de transformación del bórax en BF_3.

Propiedades y aplicaciones de los metales del grupo 13

Por su apariencia y propiedades físicas y en la mayoría de su comportamiento químico, el aluminio, el galio, el indio y el talio son metálicos.Algunas de sus propiedades se encuentran en la Tabla 21.6.

El metal más importante del grupo es el aluminio. Su principal aplicación es en aleaciones ligeras. El aluminio, como la mayor parte de los otros metales de grupos principales, es un metal activo. Como se oxida fácilmente al ion 3+, el aluminio es un agente reductor excelente, reaccionando por ejemplo con ácidos y reduciendo el $H^+(aq)$ a $H_2(g)$.

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2\,(g) \qquad \textbf{(21.21)}$$

El aluminio también reacciona con disoluciones básicas, como se muestra a continuación.

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(21.22)}$$

◀ Algunos desatascadores de tuberías son mezclas de NaOH y Al(s). Cuando esta mezcla se añade al agua, tiene lugar la reacción (21.22). El desprendimiento de $H_2(g)$ ayuda a remover las obstrucciones. El calor liberado ayuda a fundir la grasa, y el NaOH(aq) la disuelve.

El aire y otros oxidantes oxidan fácilmente al aluminio en polvo según reacciones muy exotérmicas. La reacción del Al y O_2 conduce a Al_2O_3:

$$2\,Al(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H = -1676\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad \textbf{(21.23)}$$

El aluminio es un agente reductor tan bueno que toma el oxígeno de los óxidos metálicos para producir óxido de aluminio, mientras que el otro metal queda en su estado libre. Ésta es la reacción conocida como **reacción de la termita**, se produce hierro líquido y se utiliza para soldar *in situ* objetos metálicos grandes.

$$Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(l) \qquad \textbf{(21.24)}$$

TABLA 21.6 Propiedades de los metales del grupo 13

	Al	Ga	In	Tl
Número atómico	13	31	49	81
Radio atómico (metálico), pm	143	122	163	170
Radio iónico (M^{3+}), pm	53	62	79	88
Electronegatividad	1,5	1,6	1,7	1,8
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	577,6	578,8	558,3	589,3
Potencial del electrodo $E°$, V[a]	−1,676	−0,56	−0,34	+0,72
Punto de fusión, °C	660,37	29,78	156,17	303,55
Punto de ebullición, °C	2467	2403	2080	1457
Densidad a 20 °C, g cm^{-3}	2,698	5,907	7,310	11,85
Dureza[b]	2,75	1,5	1,2	1,25
Conductividad eléctrica[b]	59,7	9,1	19,0	8,82

[a] Para la reducción $M^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow M(s)$.
[b] Véanse las notas b y c al pie de la Tabla 21.2.

▲ Reacción de la termita.

La reacción de la termita es muy exotérmica y espectacular. Al margen se muestra una fotografía.

El metal galio es de gran importancia en la industria electrónica. Se utiliza para obtener arseniuro de galio (GaAs), un compuesto que puede convertir la luz directamente en electricidad (fotoconducción). Este material semiconductor también se utiliza en diodos emisores de luz (LED; *véase* el apartado Atención a ... del Capítulo 21: Arseniuro de galio) y en dispositivos de estado sólido como transistores.

El indio es un metal blando de aspecto plateado utilizado para obtener aleaciones de bajo punto de fusión. Al igual que el GaAs, el InAs se utiliza en transistores de baja temperatura y como fotoconductor en dispositivos ópticos.

El talio y sus compuestos son muy tóxicos y, debido a ello, tienen pocas aplicaciones en la industria. Sin embargo, una aplicación nueva muy atractiva son los superconductores de alta temperatura. Por ejemplo, una cerámica basada en el talio con fórmula aproximada $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ exhibe actividad superconductora hasta una temperatura de 125 K.

Estados de oxidación de los metales del grupo 13

► Como se discute en la Sección 23.8, un material superconductor pierde su resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura. Los metales no suelen hacerse superconductores hasta unos pocos grados por encima de 0 K.

El aluminio, en la cabeza del grupo de los cuatro metales del grupo 13, está generalmente en sus compuestos en el estado de oxidación +3. El galio tiende a tener también el estado de oxidación +3. Los compuestos del indio pueden tener los estados de oxidación +3 y +1, aunque el +3 es más frecuente. En el talio esta preferencia se invierte. Por ejemplo, el talio forma el óxido Tl_2O, el hidróxido TlOH y el carbonato Tl_2CO_3. Estos compuestos son iónicos y se parecen en algunos aspectos a los compuestos del grupo 1. En consecuencia, el TlOH es muy soluble y, en disolución acuosa, una base fuerte. Esta mayor estabilidad del estado de oxidación +1 del talio con respecto al +3, se suele denominar **efecto del par inerte**. El talio tiene la configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$. Cuando se forma el ion Tl^+, un átomo de Tl pierde el electrón 6*p* y mantiene dos electrones en su subcapa 6*s*. Este es el par de electrones, $6s^2$, que se denomina par inerte. La configuración electrónica $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ se suele encontrar en iones de los elementos siguientes a los de transición. Una explicación del efecto de par inerte es que las pequeñas energías de enlace y de red asociadas con los átomos y iones grandes de la parte inferior de un grupo, no son suficientemente grandes para compensar las energías de ionización de los electrones ns^2.

Aluminio

El aluminio es el tercer elemento por orden de abundancia y comprende el 8,3 por ciento de la corteza terrestre sólida. En promedio, se producen anualmente más de 5 millones de toneladas de aluminio en los Estados Unidos.

Producción de aluminio Cuando se colocó una cubierta de aluminio en la cima del monumento a Washington en 1884, el aluminio era todavía un metal semiprecioso. Costaba varios dólares producir un kilo de aluminio y se utilizaba principalmente en joyería y trabajos artísticos. Todo esto cambió justo dos años después. En 1886, Charles Martin Hall en los Estados Unidos y Paul Héroult en Francia descubrieron independientemente un método factible desde el punto de vista económico de producir aluminio a partir del Al_2O_3 por electrólisis.

► Estimulado por el comentario de uno de sus profesores, Charles Martin Hall inventó el proceso electrolítico para producir aluminio a los 23 años de edad, ocho meses antes de graduarse en el Oberlin College. Paul Hérault, un estudiante de Le Châtelier también de 23 años, inventó un proceso idéntico ese mismo año.

La producción de aluminio implica varios principios interesantes. El mineral principal, *bauxita*, contiene Fe_2O_3 como una impureza que debe eliminarse. El principio utilizado en la separación es que el Al_2O_3 es un óxido *anfótero* y se disuelve en NaOH(aq), mientras que el óxido de hierro es un óxido *básico* y no se disuelve. Cuando el Al_2O_3(s) se añade a NaOH(aq), el Al_2O_3(s) se disuelve según la siguiente reacción que convierte el sólido en $[Al(OH)_4]^-$ soluble.

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq)$$

Cuando se acidifica un poco la disolución que contiene $[Al(OH)_4]^-$, precipita $Al(OH)_3(s)$. El Al_2O_3 puro se obtiene al calentar el $Al(OH)_3$.

$$[Al(OH)_4]^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 2\,H_2O$$
$$2\,Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$$

La separación de una mezcla de $Fe^{3+}(aq)$ y $Al^{3+}(aq)$, que hace uso de estas reacciones, se muestra en la Figura 21.23.

El Al_2O_3 tiene un punto de fusión muy alto (2020 °C) y fundido conduce mal la electricidad, así que su electrólisis no es factible sin un disolvente que sea un mejor conductor. Este fue el punto crucial del descubrimiento de Hall y Héroult. Ambos encontraron, independientemente, que se podía disolver hasta un 15 por ciento en masa de Al_2O_3 en el mineral *criolita*, Na_3AlF_6, fundido a aproximadamente 1000 °C. La criolita contiene los iones Na^+ y AlF_6^-. El líquido es un buen conductor. En el proceso Hall-Héroult, se produce alumino por **electrólisis** de Al_2O_3 en criolita fundida. La célula de electrólisis que se muestra en la Figura 21.24 produce aluminio con una pureza de 99,6-99,8 por ciento. Las reacciones de electrodo no se conocen con certeza, pero la reacción neta de la electrólisis es:

$$\textit{Oxidación:} \quad 3\,\{C(s) + 2\,O^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^-\}$$
$$\textit{Reducción:} \quad 4\,\{Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)\}$$
$$\textit{Global:} \quad 3\,C(s) + 4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} \longrightarrow 4\,Al(l) + 3\,CO_2(g) \qquad \textbf{(21.25)}$$

La energía consumida para producir aluminio por electrólisis es muy alta, aproximadamente de 15 kWh por kg de Al que es más de tres veces la energía consumida por kg de Na en la electrólisis de NaCl(aq). Esto significa que las instalaciones para la producción de aluminio generalmente se encuentran cerca de fuentes de energía de bajo costo, normalmente plantas hidroeléctricas. La energía necesaria para reciclar Al es solamente un 5 por ciento de la necesaria para producir el metal a partir de bauxita y actualmente en los Estados Unidos alrededor del 45 por ciento del Al se produce por reciclado de aluminio de desecho.

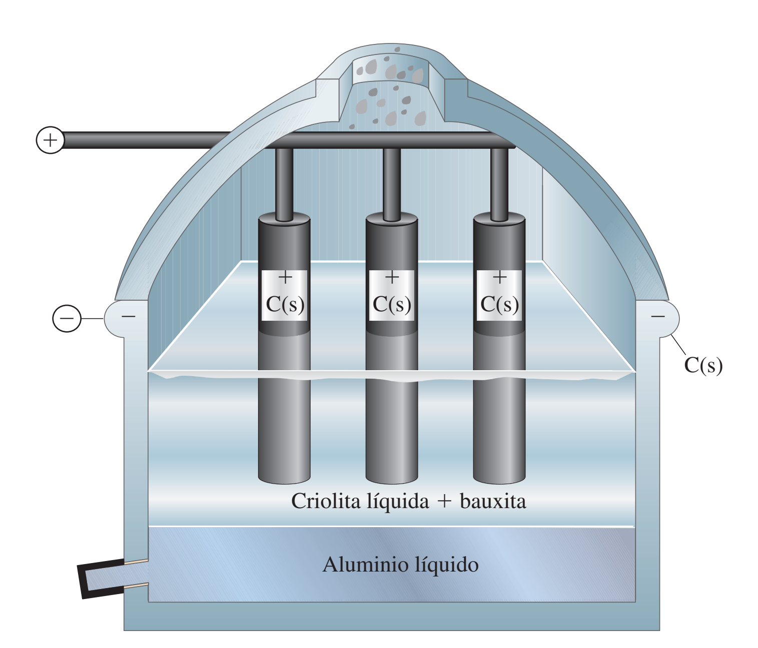
¿Por qué se consume tanta energía en la producción electrolítica del aluminio? Cualquier proceso que deba llevarse a cabo a alta temperatura requiere grandes cantidades

(a)

(b)

(c)

▲ FIGURA 21.23
Purificación de la bauxita
(a) Cuando se añade un exceso de $OH^-(aq)$ a una disolución que contiene $Al^{3+}(aq)$ y $Fe^{3+}(aq)$, precipita Fe^{3+} en forma de $Fe(OH)_3(s)$ y el $Al(OH)_3(s)$ formado inicialmente se redisuelve produciéndose $[Al(OH)_4]^-(aq)$. **(b)** Se filtra el $Fe(OH)_3(s)$ y se acidifica ligeramente el $[Al(OH)_4]^-(aq)$ por medio de CO_2, añadido en este caso en forma de nieve carbónica. **(c)** El $Al(OH)_3(s)$ sedimenta en el fondo del matraz dejando una disolución clara e incolora.



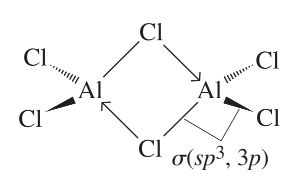
▶ FIGURA 21.24
Celda de electrólisis para la producción de aluminio
El cátodo es un recubrimiento de carbono en una cuba de acero. Los ánodos también son de carbono. El aluminio líquido es más denso que el medio electrolítico y se recoge en el fondo de la cuba.

de energía para el calentamiento. En la producción electrolítica del Al, el baño electrolítico debe mantenerse a aproximadamente 1000 °C, y esto se hace calentando con energía eléctrica. Sin embargo, hay otros dos factores implicados en el gran consumo de energía. El primero es que para producir un mol de Al, deben transferirse *tres* moles de electrones: $Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)$. Además, la masa molar de Al es relativamente baja, 27 g mol^{-1}. La corriente eléctrica correspondiente al paso de un mol de electrones produce solo 9 g de Al. Por el contrario, un mol de electrones produce 12 g de Mg, 20 g de Ca o 108 g de Ag. Por otra parte, los mismos factores responsables del gran consumo de energía en la producción de Al, hacen que el Al sea un gran productor de energía cuando se utiliza en una batería. (Recuerde la batería aluminio-aire descrita en la Sección 20.5.)

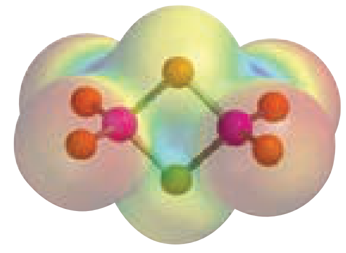
Haluros de aluminio El fluoruro de aluminio, AlF_3, tiene un carácter iónico considerable. Su punto de fusión es alto (1040 °C) y fundido conduce la electricidad. Por el contrario, los otros haluros existen como especies *moleculares* con la fórmula Al_2X_6 (donde X = Cl, Br o I). Podemos pensar que esta molécula está formada por dos unidades AlX_3. Cuando se combinan dos unidades idénticas, la molécula resultante se denomina **dímero**. La estructura del dímero Al_2X_6 consiste en dos átomos de Cl unidos exclusivamente a cada átomo de Al y dos átomos de Cl que hacen de puente entre los dos átomos metálicos (*véase* la Figura 21.25). El enlace en esta molécula puede describirse por una hibridación sp^3 de los dos átomos de Al. Parece que cada átomo de Cl de un puente se une a los dos átomos de Al de dos maneras; a uno de ellos mediante un enlace covalente normal, en el que cada átomo contribuye con un electrón al enlace, y al otro átomo de Al mediante un enlace covalente coordinado, en el que el átomo de cloro proporciona el par de electrones del enlace, como indican las flechas de la Figura 21.25.

Los haluros de aluminio, como los de boro, son ácidos de Lewis muy reactivos y aceptan fácilmente un par de electrones para formar aductos. Por ejemplo, forman aductos con éteres, como el BF_3. En otro ejemplo, la adición de un Cl^- al $AlCl_3$ produce el ion tetraédrico $[AlCl_4]^-$. La formación de $[AlCl_4]^-$ es importante en la aplicación del $AlCl_3$ como catalizador ácido-base en la reacción de Friedel-Craft. La reacción más frecuente de este tipo es la adición de un grupo alquilo, como el etilo, C_2H_5–, al anillo bencénico, como se muestra a continuación.

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{–}C_2H_5 + HCl$$



Esquema del enlace



Mapa de potencial electrostático

▲ FIGURA 21.25
El enlace en el Al_2Cl_6
Dos átomos de Cl hacen de puente entre las unidades $AlCl_3$, obteniéndose el dímero Al_2Cl_6. Los electrones cedidos a los átomos de Al por estos átomos de Cl se indican mediante flechas.

En esta reacción, el $AlCl_3$ actúa como ácido de Lewis y ayuda a generar el catión $[C_2H_5]^+$:

$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \longrightarrow [C_2H_5]^+ + [AlCl_4]^+$$

El catión $[C_2H_5]^+$ ataca al anillo bencénico, liberando un protón que reacciona con el $[AlCl_4]^-$ y regenera el $AlCl_3$ y HCl.

Como se dijo anteriormente, un importante haluro del aluminio complejo es la criolita, Na_3AlF_6. Los depósitos naturales de criolita se descubrieron en Groenlandia en 1794 y no hay prácticamnete en ningún otro lugar. En la producción de aluminio, la criolita natural se sustituye generalmente por criolita sintetizada en recipientes recubiertos de plomo mediante la reacción:

$$6\,HF + Al(OH)_3 + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AlF_6 + 6\,H_2O \qquad \textbf{(21.26)}$$

◀ El corindón, cuando está puro, es conocido también como la piedra preciosa *zafiro blanco*. Otra piedras preciosas están formadas por corindón y cantidades pequeñas de iones de metales de transición: Cr^{3+} en el rubí y Fe^{3+} y Ti^{4+} en el zafiro azul, por ejemplo. Las piedras preciosas artificiales se obtienen fundiendo corindón con cantidades controladas de otros óxidos.

Óxido e hidróxido de aluminio Se utilizan varios nombres para el óxido de aluminio. Frecuentemente se le denomina *alúmina* y, cuando está en forma cristalina, *corindón*.

Las propiedades físicas de la alúmina son consecuencia de su enlace y estructura cristalina. Entre los iones pequeños Al^{3+} y O^{2-} se establece un enlace iónico fuerte. El cristal tiene una estructura cúbica compacta de iones O^{2-}, con los iones Al^{3+} llenando los huecos octaédricos. Debido a esta estructura, la alúmina es un material muy duro y se suele utilizar como abrasivo. También resiste el calor (punto de fusión = 2020 °C) y se utiliza en recubrimientos de hornos y calderas y como soporte de catalizadores en procesos de la industria química. El óxido de aluminio es relativamente poco reactivo excepto a temperaturas muy altas. Su estabilidad a alta temperatura lo clasifica como material *refractario*.

Como ya se ha mencionado, el aluminio está protegido de la reacción con el agua el el intervalo de pH 4,5-8,5 por un fino e impenetrable recubrimiento de Al_2O_3. Este recubrimiento puede engrosarse a propósito para aumentar la resistencia a la corrosión del metal por medio de un proceso denominado *anodizado*. El objeto de aluminio se utiliza como ánodo con un electrodo de grafito como cátodo en un baño electrolítico de H_2SO_4(aq). Durante la electrólisis la semirreacción anódica es

$$2\,Al(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^-$$

Pueden obtenerse recubrimientos de Al_2O_3 de porosidad y espesor variables. Además se puede hacer que el óxido absorba pigmentos u otros aditivos. El aluminio anodizado se suele utilizar en la construcción de edificios, como en las ventanas de color bronce o negro.

El hidróxido de aluminio es *anfótero*. Reacciona con los ácidos para formar $[Al(H_2O)_6]$, como se muestra a continuación:

$$Al(OH)_3(s) + 3\,H_3O^+(aq) \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \qquad \textbf{(21.27)}$$

También reacciona con las bases para formar $[Al(H_2O)_4]^-$:

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) \qquad \textbf{(21.28)}$$

▲ Vasos de aluminio anodizado.

▶ Una desventaja del uso del sulfato de aluminio para encolar el papel es que su carácter ácido contribuye a su deterioro. Por el contrario, el carbonato de calcio mantiene el medio alcalino del papel.

▶ En la industria el término *alumbre* se refiere al sulfato de aluminio simple y los términos *alumbre de potasa* (potasio) y *alumbre de amonio* se refieren a las sales dobles.

Sulfato de aluminio y alumbres El sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, es el compuesto más importante del aluminio desde el punto de vista comercial. Se prepara por reacción de $Al_2O_3(s)$ con $H_2SO_4(aq)$ concentrado y caliente. El producto que cristaliza de la disolución es $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$. En los Estados Unidos se producen anualmente más de un millón de toneladas de sulfato de aluminio, la mitad de ellas se utilizan para purificar el agua. Para este fin se ajusta el pH del agua de modo que al añadir el sulfato de aluminio precipita el $Al(OH)_3(s)$. Al sedimentarse el $Al(OH)_3(s)$ se arrastran los sólidos suspendidos en el agua. Otra aplicación importante es para encolar el papel. El encolado consiste en incorporar al papel materiales como ceras, colas o resinas sintéticas para hacerlo más resistente al agua. El precipitado de $Al(OH)_3$ a partir de $Al_2(SO_4)_3(aq)$ ayuda a depositar el agente encolante en el papel.

Cuando se deja cristalizar una disolución acuosa con cantidades equimolares de $Al_2(SO_4)_3$ y K_2SO_4, se obtienen cristales del sulfato de aluminio y potasio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. Esta sal es un ejemplo de un tipo de sales dobles muy numerosas, denominadas alumbres. Los **alumbres** tienen la fórmula $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, donde M(I) es un catión monovalente (que no sea Li^+) y M(III) es un catión trivalente, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Re^{3+}, o Ir^{3+}. Los iones reales presentes en los alumbres son $[M(H_2O)_6]^+$ y $[M(H_2O)_6]^{3+}$ y SO_4^{2-}. Los alumbres más frecuentes tienen $M(I) = K^+$, Na^+, o NH_4^+ y $M(III) = Al^{3+}$. El Li^+ no forma alumbres porque el ion es demasiado pequeño para acomodar a seis moléculas de agua. El sulfato de sodio y aluminio es el agente activo de las levaduras. El sulfato de aluminio y potasio se utiliza para teñir. El tejido a teñir se sumerge en una disolución del alumbre y se calienta con vapor de agua. La hidrólisis del $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ deposita $Al(OH)_3$ en las fibras del material y el tinte se absorbe sobre el $Al(OH)_3$.

Relación diagonal entre el berilio y el aluminio

Las densidades de carga del Be^{2+} y el Al^{3+} son muy similares, y esta semejanza se ha utilizado para justificar las sigueintes observaciones:

- El ion Be^{2+} está hidratado en disolución acuosa formando $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. Análogamente, el Al^{3+} también está hidratado como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Como el ion Al^{3+} es mayor que el ion Be^{2+}, puede acomodar un mayor número de moléculas de agua en su esfera de hidratación primaria. En ambos casos, los cationes son suficientemente polarizantes para que se produzcan las siguientes reacciones en disolución acuosa:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Be(H_2O)_3(OH)]^+(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

  Como resultado, las disoluciones acuosas de sales de berilio y aluminio, como el $Be(NO_3)_2$ o el $Al(NO_3)_3$, son ligeramente ácidas.

- Los hidróxidos de berilio y aluminio son anfóteros y forman tetrahidroxocomplejos, $[Be(OH)_4]^{2-}$ o $[Al(OH)_6]^-$, en disoluciones ligeramente básicas.
- Al aire, los dos metales forman un fuerte recubrimiento óxido, que proteje a los metales.
- Ambos metales forman carburos (Be_2C y Al_4C_3) que contienen el ion C^{4-}. Los carburos reaccionan con agua produciendo metano:

$$Be_2C(s) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Be(OH)_2(s) + CH_4(g)$$
$$Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$$

- Ambos metales forman haluros, como el $BeCl_2$ y el $AlCl_3$, que actúan como ácidos de Lewis en la catálisis de Friedel-Crafts.

21.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El AlF_3 es casi insoluble en HF anhidro, pero se disuelve si hay KF presente. Pasando BF_3 a través de la disolución resultante precipita AlF_3. ¿Cómo se explican estas observaciones?

21.5 Grupo 14. La familia del carbono

Las propiedades de los elementos del grupo 14 cambian mucho dentro del grupo. El estaño y el plomo en la parte inferior del mismo tienen propiedades fundamentalmente metálicas. El germanio es un *metaloide*, y tiene comportamiento semiconductor. El silicio, aunque tiene también propiedades de semiconductor, es fundamentalmente un no metal en su comportamiento químico. El carbono, primer miembro del grupo 14, es un no metal. Primero estudiaremos el carbono y el silicio, para pasar después al estaño y al plomo; el germanio se mencionará brevemente.

Las diferencias entre el carbono y el silicio, resumidas en la Tabla 21.7, son quizás las más sorprendentes que pueden encontrarse entre los elementos del segundo y tercer período de un grupo de la tabla periódica. Como indican las energías de enlace aproximadas, los fuertes enlaces C—C y C—H explican el papel central que juegan las cadenas y anillos de átomos de carbono en el comportamiento químico del carbono. El estudio de estas cadenas y anillos y de los átomos enlazados a ellos es el objeto de la química orgánica (Capítulos 26 y 27) y la bioquímica (Capítulo 28). Los enlaces Si—Si y Si—H son mucho más débiles que el enlace Si—O. La fuerza de los enlaces Si—O explica la predominancia de los silicatos y compuestos afines entre los compuestos del silicio.

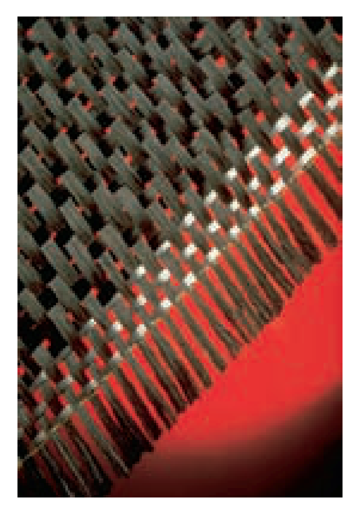
Carbono

El carbono es más el elemento central de la química orgánica y la bioquímica que de la rica e importante química inorgánica del carbono que es, a veces, ignorada.

TABLA 21.7 Comparación de las propiedades de carbono y silicio

Carbono	Silicio
Dos formas alotrópicas más importantes: grafito y diamante	Una forma cristalina estable semejante al diamante
Forma dos óxidos *gaseosos* estables, CO y CO_2 y otros menos estables, como el C_3O_2	Forma solo un óxido sólido (SiO_2), que es estable a temperatura ambiente; el otro óxido (SiO) solo es estable en el intervalo de temperaturas 1180-2480 ºC
Insoluble en medio alcalino	Reacciona en medio alcalino formándose H_2(g) y SiO_4^{4-}(aq)
El principal oxoanión es el CO_3^{2-}, que tiene forma trigonal plana	El principal oxoanión es el SiO_4^{2-}, que tiene una forma tetraédrica
Gran tendencia a la concatenación[a], formándose cadenas lineales y ramificadas y anillos de hasta centenares de átomos de C	Menor tendencia a la concatenación[a], formándose cadenas de átomos de silicio limitadas a aproximadamente seis átomos de Si
Forma con facilidad enlaces múltiples utilizando los conjuntos de orbitales $sp^2 + p$ y $sp + p^2$	La formación de enlaces múltiples es mucho menos frecuente que para el carbono
Valores aproximados de las energías de enlace simple, kJ mol^{-1}:	Valores aproximados de las energías de enlace simple, kJ mol^{-1}:
C—C, 347 C—H, 414 C—O, 360	Si—Si, 226 Si—H, 318 Si—O, 464

[a] El término concatenación se refiere a la unión entre sí de átomos semejantes formando cadenas.



▲ Tejido que se utiliza en materiales compuestos obtenidos a partir de fibras de carbono.

En esta sección estudiaremos la química inorgánica del carbono.

Obtención y aplicaciones del carbono El grafito es una forma del carbono bastante abundante en la corteza terrestre, algunos de estos depósitos son suficientemente ricos para ser explotados comercialmente. Sin embargo, la mayor parte del grafito industrial puede sintetizarse a partir de materiales que contienen carbono. El requisito clave es calentar el material de alto contenido en carbono hasta una temperatura de aproximadamente 3000 °C en un horno eléctrico. En este proceso los átomos de carbono se fusionan formando sistemas de anillos cada vez más grandes alcanzando finalmente la estructura del grafito, que se muestra en la Figura 12.27.

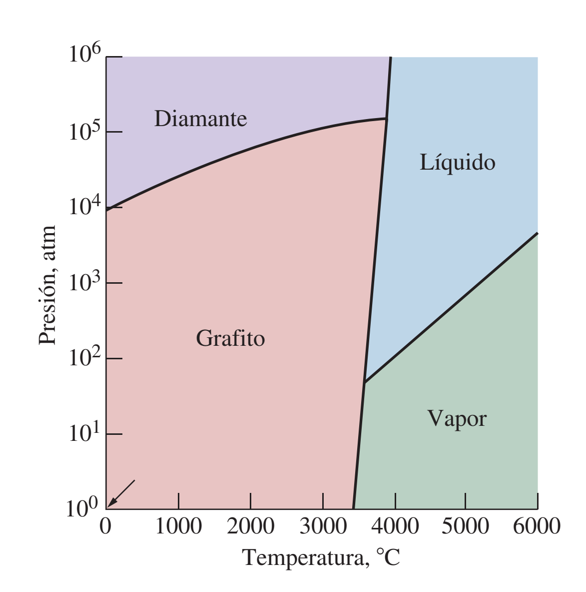
El grafito es un lubricante excelente, incluso seco. Esto se debe a que los planos de átomos de carbono unidos entre sí por fuerzas relativamente débiles pueden desplazarse unos sobre otros. Una aplicación útil de esta propiedad son las minas de lápices, consistentes hoy en día en finas barras hechas de una mezcla de grafito y arcilla que resbala fácilmente sobre el papel. La aplicación principal del grafito se debe a su capacidad de conducir la corriente eléctrica; el grafito se utiliza en electrodos de baterías y en electrólisis industriales. El empleo del grafito en moldes de fundición, hornos y otros dispositivos de alta temperatura se basa en su capacidad de resistir temperaturas altas.

Una nueva aplicación del grafito consiste en combinar fibras de grafito y diferentes plásticos para obtener materiales compuestos resistentes y ligeros, como se muestra al margen. Estos materiales compuestos se utilizan en productos que van desde raquetas de tenis hasta aviones ligeros. Las fibras de grafito pueden obtenerse calentando a temperatura muy alta una fibra de alto contenido en carbono como el rayón; todo el material volátil desaparece quedando un residuo de carbono con estructura de grafito.

Como se indica en el diagrama de fases del carbono de la Figura 21.26, el grafito es la forma más estable del carbono, no solo a presión y temperatura ambiente, sino hasta temperaturas de 3000 °C y presiones de 10^4 atm o superiores. El diamante es la forma más estable del carbono a presiones muy altas. Los diamantes pueden sintetizarse a partir de grafito calentándolo hasta temperaturas de 1000-2000 °C y sometiéndolo a presiones de 10^5 atm o más. Generalmente el grafito se mezcla con un metal como el hierro. El metal se funde y el grafito se convierte en diamante dentro del metal líquido. Los diamantes pueden extraerse entonces del metal solidificado.

Según la Figura 21.26, se podría esperar que el diamante se convirtiese en grafito a presión y temperatura ambiente. Afortunadamente para la industria de joyería y para aquellos que valoran los diamantes como gemas, los cambios de fase que requieren una reorganización del tipo de enlace y estructura del cristal suelen tener lugar de forma extremadamente lenta. Este es el caso de la transición diamante-grafito.

Los diamantes utilizados como piedras preciosas son generalmente diamantes naturales. Con fines industriales se utilizan especímenes inferiores de diamantes natura-

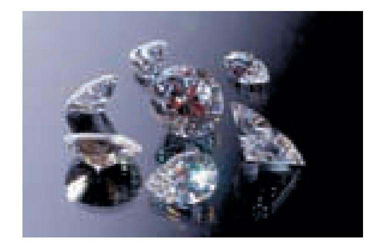


▲ FIGURA 21.26
Diagrama de fases simplificado del carbono
Para incluir el gran intervalo de presiones necesario (de 1 a 10^6 atm), se utiliza una escala logarítmica para la presión. La flecha señala el punto 1 atm, 25 °C.

les o, cada vez más, diamantes sintéticos, mostrados al margen. La utilización en la industria depende de dos propiedades clave. Los diamantes se utilizan como abrasivos debido a su gran dureza (10 en la escala de dureza de Mohs). No se conoce ninguna sustancia más dura. Los diamantes también tienen una conductividad térmica alta (disipan el calor rápidamente) y se utilizan en las fresas de maquinaria para cortar acero y otros materiales duros. La disipación rápida del calor hace el proceso de corte más rápido y prolonga la vida de la fresa. Una nueva aplicación ha sido la creación de películas de diamante, que pueden depositarse directamente sobre los metales para impartir al metal algunas propiedades del diamante. Por ejemplo, un metal recubierto de una película de diamante tiene conductividad térmica muy alta y puede utilizarse como sumidero de calor de un chip de computador para ayudar a disipar el calor que se genera en el chip.

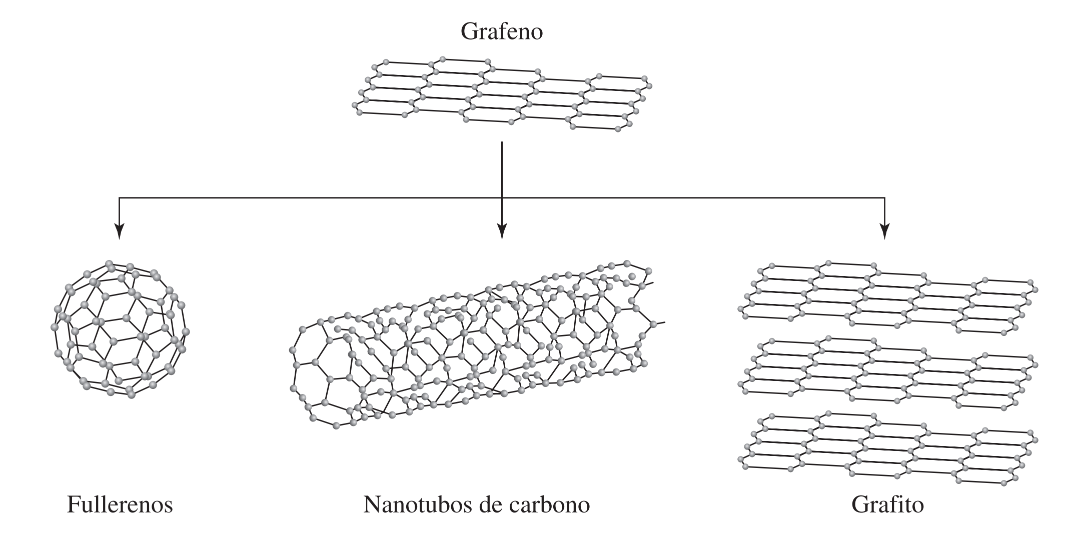
◀ Debido a la importancia que se espera tengan en el futuro, la revista *Science* nombró «Molécula del año» en 1990 a las películas de diamante y en 1991 a los fullerenos.

El carbono puede obtenerse en otras formas de estructura cristalina mixta o amorfa. La combustión incompleta del gas natural, como la de un mechero Bunsen mal ajustado en el laboratorio, produce una llama humeante. Este humo puede depositarse como un hollín de polvo muy fino denominado negro de humo. El **negro de humo** se utiliza como relleno de la goma en los neumáticos (varios kilogramos por neumático), como pigmento en tintas de imprenta y como material de transferencia en papel de calco, cintas de máquina de escribir, impresoras láser y máquinas fotocopiadoras. Al descomponer grafito se han aislado recientemente nuevas formas alotrópicas del carbono. Estas formas alotrópicas denominadas fullerenos y nanotubos se introdujeron en la Sección 12.7. Recuerde que la molécula de C_{60} es extraordinariamente estable y tiene una forma semejante a la de un balón de fútbol (12 caras pentagonales, 20 caras hexagonales y 60 vértices). Hay otros fullerenos además del C_{60}. Entre ellos están C_{70}, C_{74} y C_{82}. Los fullerenos se suelen obtener descomponiendo grafito mediante un láser en atmósfera de helio. Como el nitrógeno y el oxígeno interfieren con el proceso de formación de los fullerenos, el hollín (procedente de la combustión de hidrocarburos en el aire) no contiene fullerenos.



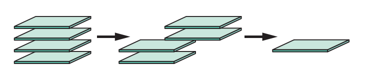
▲ **Diamantes sintéticos**

En el Capítulo 12 se han estudiado varias formas de carbono: grafito, diamante, fullerenos y nanotubos. En este capítulo vamos a estudiar el grafeno. El **grafeno** consta de una lámina de átomos de carbono de solamente un átomo de anchura. Las láminas del grafito son grafeno. Un nanotubo de carbono es una lámina de grafeno enrollada en un cilindro. El fullereno se obtiene cuando el número adecuado de anillos hexagonales en el grafeno se sustituyen por anillos pentagonales; la presencia de anillos pentagonales obliga a doblarse a la hoja y se forma una esfera. Las relaciones entre el grafeno y las otras formas de carbono se muestran en la Figura 21.27. El grafeno tiene interesantes propiedades electrónicas porque sus electrones se pueden mover rápidamente sobre estas láminas, aproximadamente a 1/ 300 la velocidad de la luz. Se espera que el grafeno juegue un importante papel en el desrrollo de aparatos electrónicos, posiblemente sustituyendo al silicio.



◀ FIGURA 21.27
Relación entre el grafeno y otras formas de carbono

Se pensó que era imposible que una lámina de carbono, con solo un átomo de anchura, pudiera ser aislada. Sin embargo, científicos del Reino Unido (Andre Geim y Kostya Novosalov de la Universidad de Manchester) aislaron el grafeno en 2004 con una técnica llamada exfoliación micromecánica. El proceso es como dibujar con un lapiz, cuya mina es de grafito y mirar la traza del lapiz para buscar las piezas de grafeno. La Figura 21.28 muestra la exfoliación del grafito. Estos métodos producen copos que contienen entre 1 y 10 capas de grafeno con 100 μm de espesor. Los copos de una sola capa se han aislado entre miles de copos más gruesos.



▲ FIGURA 21.28
Exfoliación del grafito

Otros dos materiales de carbono dignos de mención son el coque y el carbón vegetal. Cuando se calienta carbón en ausencia de aire, se desprenden las sustancias volátiles dejando un residuo de alto contenido en carbono denominado *coque*. Este mismo tipo de destilación destructiva de la madera produce *carbón vegetal*. Actualmente el coque es el principal agente reductor en metalurgia. Se utiliza en los altos hornos para reducir el óxido de hierro a hierro metálico.

Dióxido de carbono Los principales óxidos del carbono son el monóxido de carbono, CO y el dióxido de carbono, CO_2. Hay aproximadamente 380 ppm de CO_2 en el aire (0,038 por ciento en volumen). El CO existe en mucha menor concentración. Aunque sean componentes minoritarios, su papel en la atmósfera es muy importante.

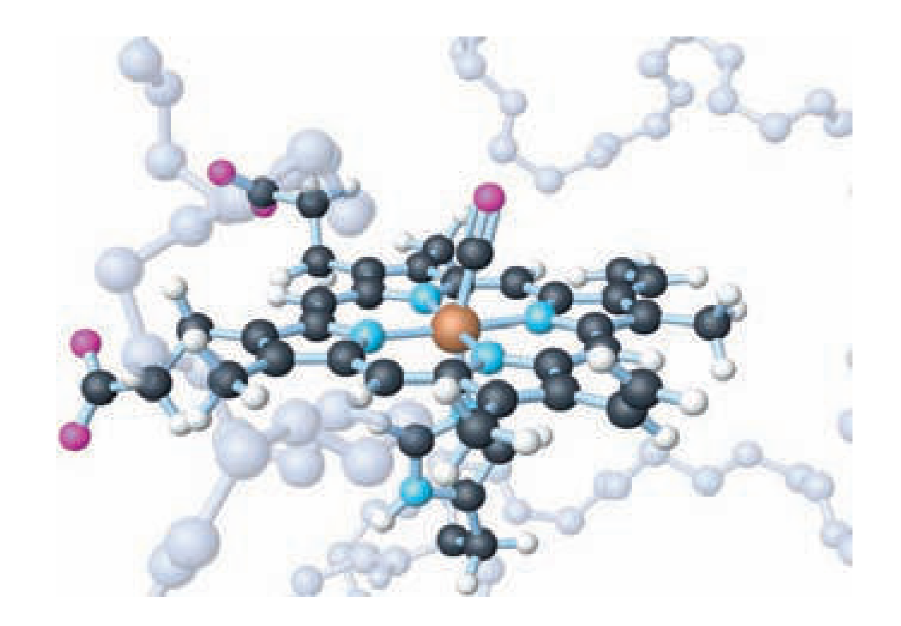
El dióxido de carbono es el único óxido de carbono que se forma en la combustión de carbón o sustancias que contengan carbono, en *exceso* de aire (abundancia de O_2). Estas condiciones existen en la combustión de la mezcla combustible-aire en el motor de un automóvil. Por tanto, para la combustión del octano (componente de la gasolina):

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l) \qquad \textbf{(21.29)}$$

Si la combustión ocurre con *limitación* de aire, también se produce monóxido de carbono. Esta es la situación cuando se quema una mezcla rica en combustible en el motor de un automóvil. Una posibilidad para la combustión incompleta del octano es:

$$C_8H_{18}(l) + 12\,O_2(g) \longrightarrow 7\,CO_2(g) + CO(g) + 9\,H_2O(l) \qquad \textbf{(21.30)}$$

El CO como contaminante del aire procede principalmente de la combustión incompleta de combustibles fósiles en los motores de automóvil. La inhalación de CO es venenosa porque las moléculas de CO se unen irreversiblemente a los átomos de Fe en la hemoglobina de la sangre, desplazando a las moléculas de O_2 que normalmente lleva la hemoglobina, como se muestra en la Figura 21.29.



► FIGURA 21.29
CO enlazado a la hemoglobina
El monóxido de carbono se une a los átomos de hierro de la hemoglobina más fuertemente que el oxígeno. La toxicidad del monóxido de carbono se debe a que impide la unión del oxígeno con la hemoglobina. La porción de molécula de hemoglobina mostrada es el llamado grupo *hemo*. Un átomo de hierro (amarillo) está en el centro del grupo, rodeado por cuatro átomos de nitrógeno. En la hemoglobina, una molécula de O_2 se proyecta por encima del plano definido por el hierro y los cuatro átomos de nitrógeno, pero aquí ha sido remplazado por una molécula de CO (negro y rojo).

TABLA 21.8 Métodos de obtención industriales de CO_2

Método	Reacción química
Recuperación de los gases de combuestión de combustibles carbonados, tales como el coque	$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
Recuperación en las plantas de amoníaco a partir de la reacción con vapor de agua donde se produce hidrógeno	$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,H_2(g)$
Descomposición de la caliza (calcinación) a 900 °C	$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
Subproducto de la fermentación en la producción de etanol	$\underset{\text{un azúcar}}{C_6H_{12}O_6(aq)} \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(aq) + 2\,CO_2(g)$

La combustión incompleta no solamente es una causa de contaminación, también representa una pérdida de eficiencia. La gasolina produce menos calor si en la combustión se forma CO en lugar de CO_2.

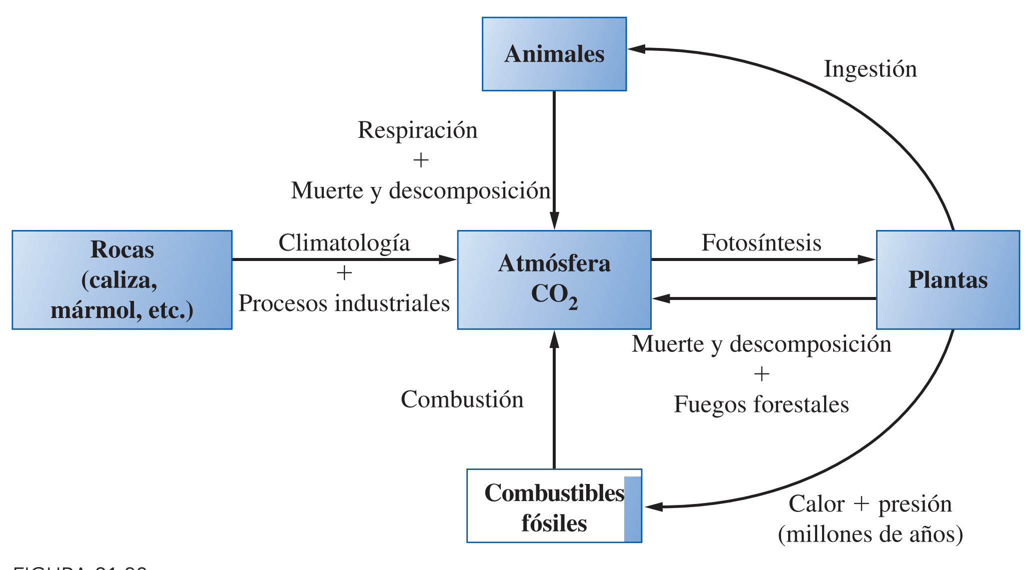
Aunque el dióxido de carbono se puede obtener directamente de la atmósfera, como un subproducto de la licuación del aire, este no es un método importante. Los principales métodos de obtención se resumen en la Tabla 21.8.

El principal uso del dióxido de carbono (alrededor del 50 por ciento) es como refrigerante en forma de hielo seco, para congelar, preservar y transportar alimentos. Las bebidas carbonatadas son responsables del 20 por ciento del consumo. Otras importantes aplicaciones son la extracción del petróleo de los pozos y los sistemas anti-incendio. Naturalmente, el mayor consumo no es humano, sino de algas y plantas.

El CO_2 atmosférico es la fuente de todos los compuestos carbonados (compuestos orgánicos) sintetizados por las plantas verdes. Consideraremos brevemente el *ciclo del carbono*, los intercambios principales entre la atmósfera y la superficie de la Tierra. Una parte del ciclo del carbono se representa en la Figura 21.30. El CO_2 atmosférico es la única fuente de carbono de las plantas para sintetizar compuestos orgánicos mediante el

21.30 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Con los mínimos cálculos, determine la pérdida de calor producida en la combustión de 1 mol de $C_8H_{18}(l)$ según la reacción (21.30) en lugar de la (21.29).



▲ FIGURA 21.30
El ciclo del carbono

▶ Melvin Calvin ganó el premio Nobel de química en 1961 por sus trabajos sobre la asimilación del dióxido de carbono en las plantas.

proceso de fotosíntesis. Este proceso es bastante complicado, y sus detalles se conocen desde hace solo unas décadas. Incluye más de cien pasos para la conversión de 6 mol de CO_2 en 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (glucosa). El proceso global se representa en la siguiente ecuación:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \xrightarrow[\text{luz solar}]{\text{clorofila}} C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H = +2{,}8 \times 10^3\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La reacción global es muy endotérmica. La energía necesaria procede de la luz solar. La clorofila, pigmento verde de las plantas, es crucial en el proceso. El oxígeno atmosférico es un subproducto de la reacción.

Estas son algunas de las ideas que se recogen en la Figura 21.30. Cuando los animales consumen plantas, los átomos de carbono pasan a los animales. Parte del carbono vuelve a la atmósfera como CO_2 exhalado durante la respiración y cuando expulsan gases (CH_4). El CO_2 restante regresa a la atmósfera cuando plantas y animales mueren y sus restos son descompuestos por las bacterias. Parte de este carbono se transforma en carbón, petróleo y gas natural. Este carbono no está disponible para la fotosíntesis.

No está representado en el gráfico el ciclo del CO_2 en los océanos del mundo. El fitoplacton (pequeños organismos flotantes verdes) también realiza fotosíntesis, convirtiendo CO_2 en compuestos orgánicos. El fitoplacton está al final de la cadena alimenticia del océano, sosteniendo directa o indirectamente a todos los animales de los océanos.

Ingentes cantidades de carbono están almacenadas en las rocas, en forma de carbonatos (principalmente $CaCO_3$). Proceden de las conchas de moluscos en los antiguos mares.

Las actividades humanas juegan ahora un papel más importante que en los tiempos preindustriales. La combustión de los combustibles fósiles está sustituyendo el carbono almacenado por dióxido de carbono a gran velocidad. Hemos visto las posibles consecuencias de la posible distorsión del ciclo del carbono: un aumento en el nivel de CO_2 atmosférico y un futuro calentamiento global (*véase* la Sección 7.9). La alteración humana del ciclo natural del carbono es una tema actual de debate.

Monóxido de carbono Un método moderno de preparación de monóxido de carbono es el reformado de gas natural con vapor de agua, según la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \textbf{(21.31)}$$

El *reformado* se refiere a la restructuración de un compuesto de carbono, como el CH_4 a CO. El reformado de gas natural (principalmente CH_4) es una fuente de $H_2(g)$ para la síntesis del NH_3 (*véase* la Sección 22.5).

Hay tres aplicaciones importantes del monóxido de carbono. Una es la síntesis de otros compuestos. Por ejemplo, una mezcla de CO y H_2 producida por reformado del metato u otro hidrocarburo, y conocida como gas de síntesis se puede convertir en un nuevo compuesto orgánico, como el metanol, CH_3OH:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

Otra aplicación del CO es como agente reductor. Por ejemplo, el CO puede reducir el óxido de hierro a hierro, como se muestra a continuación:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$$

La reacción puede hacerse calentando Fe_2O_3 y coque, una forma de carbono puro, en un alto horno. El carbono primero se convierte en CO y después el CO reduce el Fe_2O_3 a Fe.

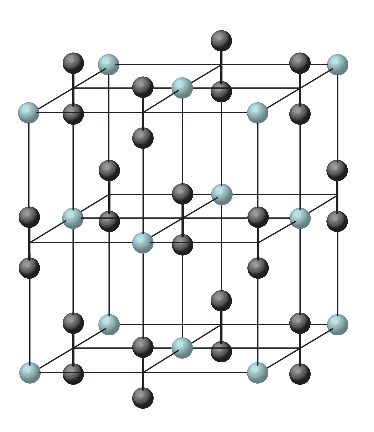
Una tercera aplicación del CO es como combustible, generalmente mezclado con CH_4, H_2 y otros gases combustibles, como se estudió en la Sección 7.9.

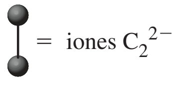
Otros compuestos inorgánicos del carbono El carbono se combina con metales para formar *carburos*. En muchos casos, los átomos de carbono ocupan los huecos o intersticios de las estructuras metálicas formando *carburos intersticiales*. Los carburos de metales activos son iónicos. El *carburo de calcio* se forma por reacción a temperatura alta de la cal y el coque.

$$CaO(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{2000\ °C} CaC_2(s) + CO(g) \qquad \textbf{(21.32)}$$

El carburo de calcio es importante porque a partir de él puede obtenerse acetileno HC≡CH. A su vez, el acetileno puede utilizarse para sintetizar muchos compuestos químicos.

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \qquad \textbf{(21.33)}$$





▲ **Estructura del carburo de calcio**

El sólido CaC_2 puede considerarse como una red cúbica centrada en las caras de iones Ca^{2+} con los iones $C_2^{\,2-}$ ocupando los huecos octaédricos.

El *disulfuro de carbono*, CS_2, puede sintetizarse por reacción del metano y el azufre vapor en presencia de un catalizador.

$$CH_4(g) + 4\,S(g) \longrightarrow CS_2(l) + 2\,H_2S(g) \qquad \textbf{(21.34)}$$

El disulfuro de carbono es un líquido volátil, muy inflamable, que actúa como disolvente del azufre, fósforo, bromo, yodo y las grasas y aceites. Se utiliza cada vez menos como disolvente porque es tóxico. Otras aplicaciones impotantes son la obtención de rayón y celofán.

El *tetracloruro de carbono*, CCl_4, puede prepararse por cloración directa del metano.

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\,HCl(g) \qquad \textbf{(21.35)}$$

El CCl_4 ha sido muy utilizado como disolvente, agente de limpieza en seco y extintor de incendios, pero cada vez se utiliza menos porque causa daños en el hígado y los riñones y es carcinógeno.

Ciertas agrupaciones de átomos, varias de ellas conteniendo átomos de C, se comportan de modo similar a los halógenos. Estas agrupaciones, denominadas *pseudohalógenos* son, por ejemplo:

—CN (cianuro) —OCN (cianato) —SCN (tiocianato)

El ion *cianuro*, CN^-, al igual que los iones haluro, X^-, forma una sal insoluble, AgCN, y un ácido, HCN. Al contrario que el HCl, el ácido cianhídrico es un ácido muy débil. Otra diferencia importante es que el CN^- es venenoso. A pesar de su gran toxicidad, el HCN, un líquido que hierve a temperatura próxima a la ambiente, tiene importantes aplicaciones en la producción de plásticos. La combinación de dos grupos cianuro produce el cianógeno, $(CN)_2$. Este gas, al igual que el gas cloro, se dismuta en medio básico.

$$(CN)_2 + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow CN^-(aq) + OCN^-(aq) + H_2O(l) \qquad \textbf{(21.36)}$$

El cianógeno se utiliza en síntesis orgánica, como fumigante y como propulsor de cohetes.

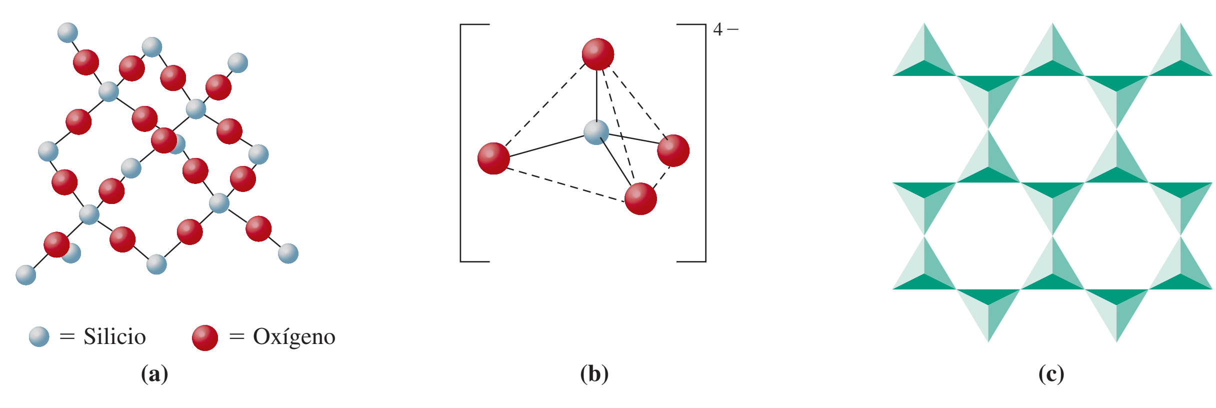
Silicio

El silicio es el segundo elemento en abundancia, después del oxígeno, en la corteza terrestre. El silicio es en el mundo mineral lo que el carbono en el mundo viviente; es un elemento para hacer esqueletos.

Obtención y aplicaciones del silicio El silicio elemental se obtiene al reducir el cuarzo o la arena (SiO_2) por reacción con coque en un horno de arco eléctrico. La ecuación química ajustada de la reacción es:

$$SiO_2 + 2\,C \xrightarrow{\Delta} Si + 2\,CO(g) \qquad \textbf{(21.37)}$$

El Si de gran pureza utilizado en células solares se puede obtener reduciendo el Na_2SiF_6 con Na metálico. Recuerde que el Na_2SiF_6 es un subproducto de la formación de

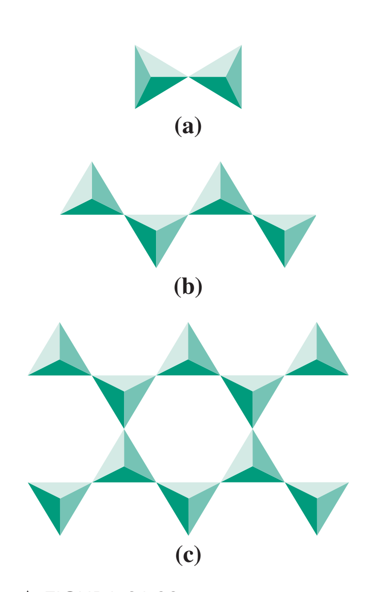


▲ FIGURA 21.31
Estructuras de la sílice y los silicatos
(a) Red tridimensional de enlaces en la sílice, SiO_2. **(b)** El anión silicato, SiO_4^{4-}, que se encuentra en los materiales con silicatos. El átomo de Si está en el centro del tetraedro rodeado por cuatro átomos de O. **(c)** Descripción de la estructura de la mica utilizando tetraedros para representar las unidades SiO_4. También hay cationes K^+ y Al^{3+} pero no se muestran. Esta es la forma que habitualmente utilizan los especialistas científicos en materiales para representar los silicatos y materiales afines.

fertilizantes de fosfato (*véase* la Sección 22.5, apartado de óxidos y oxoácidos del fósforo). El Si de gran pureza es necesario para fabricar transistores y otros dispositivos semiconductores.

Óxidos de silicio; silicatos El silicio forma un solo óxido estable, de fórmula empírica SiO_2, la **sílice**. En la sílice cada átomo de Si está unido a *cuatro* átomos de O y cada átomo de O a *dos* átomos de Si. La estructura es la de un sólido de red covalente, como se sugiere en la Figura 21.31(a). Esta estructura recuerda a la del diamante, y la sílice tiene algunas propiedades semejantes a él. Por ejemplo, el cuarzo, una forma de sílice, tiene una dureza en la escala de Mohs de 7 (comparado con 10 para el diamante), y un punto de fusión alto (aproximadamente 1700 °C) y no conduce la electricidad. La sílice es la materia prima básica en las industrias del vidrio y la cerámica.

La pieza clave de todos los *silicatos* es el tetraedro SiO_4^{4-}representado en la Figura 21.31(b). Estos tetraedros pueden disponerse según una gran variedad de formas. Veamos algunos ejemplos:



▲ FIGURA 21.32
Unión de tetraedros SiO_4
En **(a)** dos tetraedros se unen por un vértice formando el ion $Si_2O_7^{6-}$. En **(b)** los tetraedros se unen por dos vértices para formar una larga cadena. La fórmula empírica de la cadena es SiO_3^{2-}. En **(c)** los tetraedros se unen en una doble cadena.

- *Tetraedro SiO_4 simple*. Los minerales típicos cuyos aniones son tetraedros simples SiO_4^{4-} son la *torita* ($ThSiO_4$) y el *zircón* ($ZrSiO_4$).
- *Dos tetraedros SiO_4 unidos vértice a vértice*. Los átomos de silicio en los dos tetraedros comparten un átomo de O en el anión $Si_2O_7^{6-}$ que se encuentra en el mineral thortveitita $Sc_2Si_2O_7$ (*véase* la Figura 21.32a).
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando largas cadenas*. Cada átomo de Si comparte un átomo de O con el átomo de Si del tetraedro adyacente en ambos lados. Un ejemplo es el mineral *espomudena*, fuente principal del litio y sus compuestos. Su fómula empírica es $LiAl(SiO_3)_2$ (*véase* la Figura 21.32b).
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando una doble cadena*. La mitad de los átomos de Si comparten tres de sus cuatro átomos de O con los átomos de Si de los tetraedros adyacentes y la otra mitad comparten solo dos. En la *serpentina fibrosa* las cadenas dobles se unen entre sí por medio de cationes (principalmente Mg^{2+}); este mineral tiene un aspecto fibroso. Su fómula empírica es $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ (*véase* la Figura 21.32c).
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando láminas*. Cada átomo de Si comparte los átomos de O con los átomos de Si de tres tetraedros adyacentes. Esta estructura se muestra en la Figura 23.31c. En la *moscovita*, de fórmula empírica $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, los con-

traiones que unen las láminas en capas son principalmente K^+ y Al^{3+}. El enlace interno de las láminas es más fuerte que el existente entre ellas, por ello la mica se exfolia fácilmente.

- *Tetraedros SiO_4 unidos formando estructuras tridimensionales*. Se obtienen estructuras tridimensionales de tetraedros cuando cada átomo de Si comparte todos los átomos de O con los átomos de Si de cuatro tetraedros adyacentes, como en la Figura 21.31a. Esta es la disposición más frecuente y aparece en la sílice (cuarzo) y en la mayor parte de los silicatos.

21.11 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La fórmula empírica del mineral berilo es $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Utilizando la descripción de los silicatos minerales como guía, describa la estructura del ion silicato en el berilo.

◀ El H_4SiO_4 se denomina ácido *orto*silícico. Cuando en el ácido *orto* se elimina una combinación de un átomo H y un grupo OH (equivalente a una molécula de H_2O), el ácido resultante, H_2SiO_3, se denomina ácido *meta*silícico.

El SiO_2 es un óxido débilmente ácido que se disuelve lentamente en las bases fuertes. Forma una serie de silicatos, como el Na_2SiO_4 (ortosilicato de sodio) y Na_2SiO_3 (metasilicato de sodio). Estos compuestos son algo solubles en agua y por ello se denominan a veces «vidrios solubles».

Los aniones silicato son bases y cuando se acidifican producen ácidos silícicos, que son inestables y se descomponen dando sílice. Sin embargo, la sílice obtenida no es un sólido o polvo cristalino. Dependiendo de la acidez de la disolución, la sílice se obtiene como una suspensión coloidal, un precipitado gelatinoso o gel con apariencia de sólido en el que está atrapada toda el agua. Estos silicatos hidratados son polímeros de sílice formados por eliminación de moléculas de agua entre moléculas vecinas de ácido silícico. El proceso comienza con la reacción

$$SiO_4^{4-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow Si(OH)_4$$

21.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué la sílice (SiO_2) no existe en forma de molécula sencilla como sucede con el CO_2?

Como los elementos carbono y silicio están en el grupo 14 de la tabla periódica y tienen cuatro electrones de valencia, sería de esperar que formasen óxidos con propiedades similares. En el CO_2 el solapamiento lateral de los orbitales 2*p* de los átomos de C y O es grande (*véase* la Sección 11.4). Un enlace doble carbono-oxígeno es más fuerte (799 kJ mol^{-1}) que dos enlaces simples (2×360 kJ mol^{-1}). Esto nos lleva a la conocida estructura de Lewis del CO_2:

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

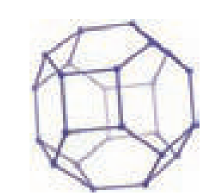
El silicio, al estar en el tercer período, tendría que utilizar orbitales 3*p* para formar los dobles enlaces con el oxígeno. El solapamiento lateral de estos orbitales con los orbitales 2*p* del oxígeno es pequeño. Desde el punto de vista energético, se obtiene una disposición de enlace más fuerte si los átomos de Si forman *cuatro* enlaces simples con átomos de O (energía de enlace: 4×464 kJ mol^{-1}= 1856 kJ mol^{-1}) en vez de *dos* dobles enlaces (energía de enlace: 2×640 kJ mol^{-1}= 1280 kJ mol^{-1}). Como cada átomo de O debe estar unido simultáneamente a dos átomos de Si, el resultado es una red de enlaces —Si—O—Si— (*véase* la Figura 21.31a).

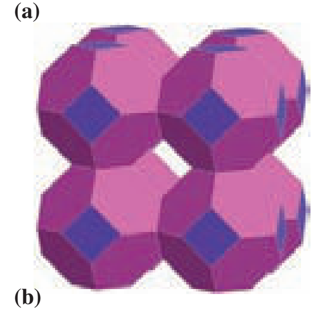
En la Sección 21.3 se comparan las propiedades del Be y el Mg, miembros del segundo y tercer período del grupo 2. Este es otro ejemplo de cómo se diferencian el miembro del segundo período (en este caso el carbono) de los miembros de períodos más altos de su mismo grupo.

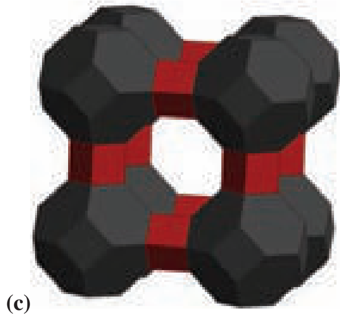
y es seguido por

$$\text{HO}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{Si}}}-\text{OH} + \text{HO}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{Si}}}-\text{OH} + \cdots \longrightarrow \longrightarrow \underset{\text{sílice coloidal}}{(x\,\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O})}$$

donde el —H y el —OH se combinan formándose agua (HOH) y estableciéndose puentes de Si— O— Si.


(a)


(b)


(c)

▲ FIGURA 21.33
Estructuras de zeolitas
(a) La unidad básica estructural de muchas zeolitas es una caja β que consta de anillos de seis y de cuatro elementos. **(b)** Esta es la estructura que se forma al unirse ocho cajas β compartiendo las caras formadas por los anillos de cuatro elementos. Esta unidad estructural se encuentra en la sodalita, una zeolita natural. **(c)** Esta es la estructura que se obtiene cuando los anillos de cuatro elementos de las cajas β se unen utilizando puentes. La estructura resultante es más abierta que la estructura (b). Esta estructura se encuentra en la zeolita A, una zeolita sintética.

Zeolitas: un tipo de aluminosilicatos

Una **zeolita** es una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4. Muchas de las estructuras de zeolita contienen un anillo basado en el ion $Si_6O_{18}{}^{12-}$. El anillo de átomos de Si, con alguno remplazado por Al, se representa por un hexágono. Los hexágonos se unen para formar la estructura de la Figura 21.33(a). Recuerde que los hexágonos de la Figura 21.33 resaltan las posiciones de los átomos de Si y Al. Las líneas rectas no representan enlaces; los átomos en los vértices de los hexágonos son puentes Si—O—Si o Al—O—Al.

La estructura de la Figura 21.33(a) se denomina caja β y se encuentra en la zeolita natural conocida como *sodalita*. En la caja β hay anillos de 4 y de 6 miembros de átomos distintos del oxígeno. En la sodalita, 8 de las cajas β se mantienen unidas por las caras de los anillos de 4 miembros, para formar la estructura mostrada en la Figura 21.33(b). Una posibilidad es puentear el oxígeno en cada esquina de los anillos de cuatro miembros, produciendose la estructura de Figura 21.33(c), que se encuentra en la zeolita sintética $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27\,H_2O$, conocida como zeolita A. Los iones Na^+ de la zeolita A se requieren para compensar la disminución de la carga positiva que aparece cuando un ion Al^{3+} sustituye a un ion Si^{4+} en la red.

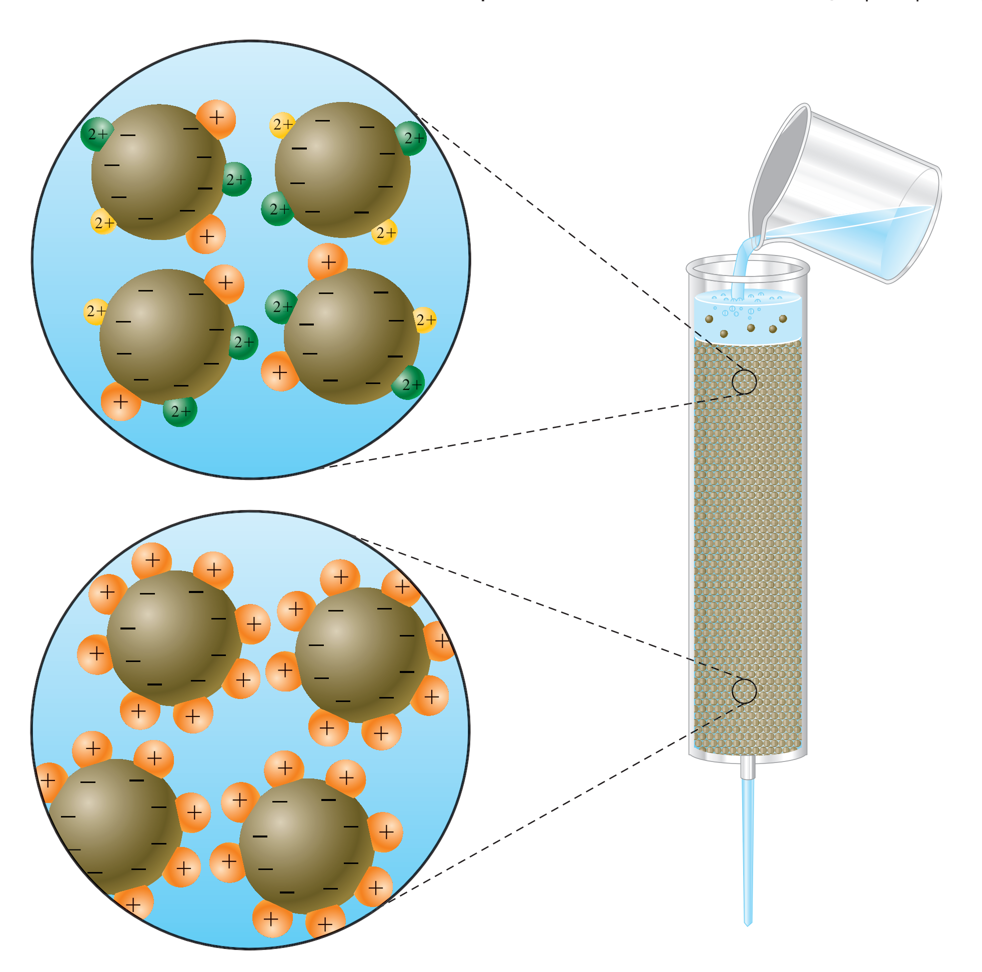
La consecuencia de la estructura descrita que se muestra en la Figura 21.33, es la presencia de canales y cavidades en la estructura de la zeolita, que le otorgan sus propiedades más importantes. Por ejemplo, como las moléculas pequeñas pueden difundirse a través de las cavidades y las moléculas grandes no pueden, las zeolitas se han utilizado como tamices moleculares para eliminar las moléculas de ciertos tamaños de una mezcla. Las zeolitas en sus formas deshidratadas se han utilizado para eliminar el agua de gases o disolventes orgánicos. Por ejemplo, en el secado del benceno, las moléculas de agua se difunden dentro de la red de la zeolita, mientras las moléculas de benceno, que son más grandes, quedan excluidas. La zeolita puede separarse del benceno fácilmente, y la zeolita regenerarse por calentamiento.

► La forma deshidratada de una zeolita se obtiene calentándola al vacío. El proceso de calentamiento elimina el agua de hidratación de la estructura de la zeolita, quedando una estructura con gran afinidad por el agua.

Otra importante aplicación de las zeolitas es como intercambiadoras de iones en el tratamiento de las aguas duras, que se muestra en la Figura 21.34. Las aguas duras contienen concentraciones significativas de iones, especialmente Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}, y la zeolita puede cambiar estos iones por iones Na^+. Es deseable eliminar los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+} del agua porque estos iones reaccionan con iones $CO_3{}^{2-}$ o aniones del jabón formando precipitados insolubles. Por ejemplo, los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+} reaccionan con los iones $CO_3{}^{2-}$ para formar una mezcla de precipitados de $CaCO_3$, $MgCO_3$ y herrumbre, llamada *costra de las calderas*. La formación de esta costra disminuye la eficiencia de los calentadores de agua, creciendo en las tuberías y depósitos de agua caliente. Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura se combinan con los aniones de los jabones, como el ion palmitato de la ecuación (21.9), para formar precipitados insolubles que se acumulan en la superficie de las bañeras y duchas formando cercos oscuros sobre estas superficies.

La ecuación siguiente representa el intercambio entre los iones Ca^{2+} (agua dura) y los iones Na^+ (zeolita):

$$Na_2[\text{zeolita}](s) + Ca^{2+}(aq) \longrightarrow Ca[\text{zeolita}](s) + 2\,Na^+(aq)$$



▲ FIGURA 21.34
Intercambio iónico
La resina mostrada es una resina intercambiadora de cationes (por ejemplo, una zeolita). Cationes de valencia múltiple (verde, Fe^{2+}; amarillo, Ca^{2+}) se intercambian por Na^{+} (naranja) en la parte superior de la columna de resina. Cuando el agua alcanza la base de la columna, ya se han eliminado los iones de valencia múltiple y solo quedan los iones Na^{+} como contraiones. El intercambio puede representarse como $2\ NaR + M^{2+} \rightleftharpoons MR_2 + 2\ Na^{+}$. La reacción tiene lugar en sentido directo cuando el agua se ablanda. Como es de esperar por el principio de Le Châtelier, la reacción inversa está favorecida en presencia de NaCl(aq) concentrado y la resina se recarga.

Como los compuestos de sodio son generalmente solubles, la sustitución de los iones Ca^{2+} por los iones Na^{+} previene la formación de precipitados insolubles.

Las zeolitas se utilizan no solo como resinas intercambiadoras de iones sino también en detergentes para ayudar a eliminar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que pudieran estar presentes en el agua utilizada para lavar la ropa. La eliminación de estos iones ayuda a la formación de espuma y previene la aparición de compuestos insolubles de calcio y magnesio.

Los motores de automóviles modernos requieren combustibles que contengan hidrocarburos de cadena corta y bajo punto de ebullición y algunos requieren alto índice de octano, es decir, hidrocarburos de cadena ramificada. Se utilizan catalizadores de zeolitas para acelerar la conversión de hidrocarburos de cadena larga (los que se encuentran en el crudo) en hidrocarburos de cadena corta o ramificada. Por esta razón, las zeolitas son también importantes en la industria del petróleo.

Silicatos en cerámicas y vidrio Los polímeros de silicato hidratado son importantes en la industria cerámica. Una dispersión coloidal de partículas en un líquido se denomina *sol*. El sol puede introducirse en un molde y, tras eliminar algo del líquido, convertirse en un *gel*. Este gel se procesa para obtener el producto cerámico final.Mediante

▲ Componentes cerámicos de un motor de automóvil. (Foto cortesía de Kyocera Industrial Ceramics Corp. / Vancouver, WA)

este proceso sol-gel pueden obtenerse algunos materiales cerámicos extraordinariamente ligeros.

Las aplicaciones de estos materiales cerámicos avanzados se clasifican en dos categorías generales: (1) las de naturaleza eléctrica, magnética u óptica (como la fabricación de componentes de circuitos integrados) y (2) las aplicaciones que se derivan de las propiedades estructurales y mecánicas de la cerámica a alta temperatura. Estas últimas propiedades se han estudiado al desarrollar componentes cerámicos para turbinas de gas y motores de automóviles, como los mostrados en la figura al margen. Es muy posible que el motor de automóvil sea en el futuro un motor de cerámica, más ligero y más eficiente en el consumo de combustible gracias a temperaturas de trabajo más altas. Algunos motores utilizan ya varios componentes cerámicos. Hay algo de cierto en considerar este futuro cerámico como una nueva edad de piedra.

Si los carbonatos de sodio y calcio se mezclan con arena y se funden a alrededor de 1500 °C, el resultado es una mezcla líquida de silicatos de sodio y calcio. El líquido se hace más viscoso al enfriarse y acaba solidificando en un sólido que es transparente a la luz; este sólido se denomina **vidrio**. Los sólidos cristalinos tienen un orden de largo alcance, mientras que los vidrios son *sólidos amorfos* en los que el orden se extiende solo a distancias cortas. Piense en las unidades estructurales del vidrio (aniones silicato) como revueltas entre sí en vez de dispuestas regularmente. Un vidrio y un sólido cristalino también difieren en su comportamiento al fundir. El vidrio se ablanda y funde en un intervalo de temperatura grande, mientras que el sólido cristalino tiene un punto de fusión bien definido. Los distintos tipos de vidrio y los métodos para fabricarlos se describen más adelante.

Silanos y siliconas Se conocen varios compuestos de silicio e hidrógeno, pero como los enlaces simples Si—Si no son demasiado fuertes, la longitud de la cadena en estos compuestos denominados *silanos* se limita a seis.

$$\begin{array}{cccc} \begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H{-}Si{-}H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} & \begin{array}{c} \mathrm{H\quad H} \\ |\quad\ | \\ \mathrm{H{-}Si{-}Si{-}H} \\ |\quad\ | \\ \mathrm{H\quad H} \end{array} & \begin{array}{c} \mathrm{H\quad H\quad H} \\ |\quad\ |\quad\ | \\ \mathrm{H{-}Si{-}Si{-}Si{-}H} \; \ldots \\ |\quad\ |\quad\ | \\ \mathrm{H\quad H\quad H} \end{array} & \mathrm{S_6H_{14}} \\ \text{Monosilano} & \text{Disilano} & \text{Trisilano} & \text{Hexasilano} \end{array}$$

Los átomos de H de los silanos pueden ser sustituidos por otros átomos o grupos de átomos obteniéndose compuestos denominados *organosilanos*. Es típica la reacción directa entre el Si y el cloruro de metilo, CH_3Cl:

$$2\,CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

La reacción del diclorodimetilsilano, $(CH_3)_2SiCl_2$, con agua produce un compuesto interesante, el *dimetilsilanol*, $(CH_3)_2Si(OH)_2$. El dimetilsilanol experimenta una reacción de polimerización en la que se eliminan moléculas de H_2O entre un número grande de moléculas de silanol. El resultado de esta polimerización es un material formado por moléculas con largas cadenas de silicio y oxígeno denominadas **siliconas**.

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{HO{-}Si{-}O{-}H} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{HO{-}Si{-}OH} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{HO{-}Si{-}O} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} \left[\begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{Si{-}O} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{Si{-}OH} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array}$$

Silicona

▲ Algunas aplicaciones de las siliconas.

Las siliconas son polímeros importantes por su versatilidad. Pueden obtenerse como aceites o como materiales tipo goma (*véase* la fotografía al margen). Los aceites de silicona no son volátiles y pueden calentarse sin que se descompongan. También pueden enfriarse hasta temperaturas bajas sin que solidifiquen o se vuelvan viscosos. Los aceites de silicona son excelentes lubricantes de alta temperatura. En cambio los aceites de hidrocarburos se fragmentan a alta temperatura y se hacen muy viscosos a baja temperatura, llegando a solidificar. Las gomas de silicona mantienen su elasticidad a bajas temperatu-

ras, son químicamente resistentes y térmicamente estables. Esto hace que sean útiles por ejemplo para sellar ventanas.

Haluros de silicio El silicio reacciona fácilmente con los halógenos (X_2) para formar SiX_4. Como puede esperarse por su estructura molecular y masa molar el SiF_4 es un gas a temperatura ambiente, el $SiCl_4$ y $SiBr_4$ son líquidos y el SiI_4 es sólido. El SiF_4 y el $SiCl_4$ son rápidamente hidrolizados con agua, pero los otros son solo parcialmente hidrolizados. Las reacciones de hidrólisis del SiF_4 y $SiCl_4$ son las siguientes:

$$2\,SiF_4(g) + 4\,H_2O(l) \rightleftharpoons SiO_2(s) + 2\,H_3O^+(aq) + [SiF_6]^{2-}(aq) + 2\,HF(aq) \qquad \textbf{(21.38)}$$

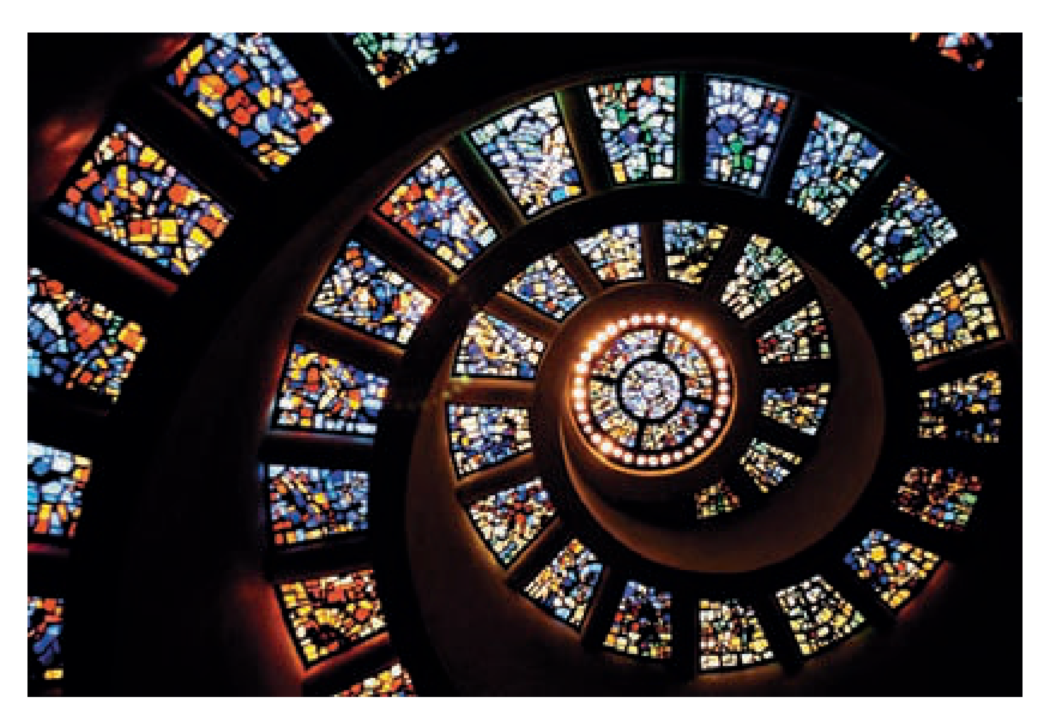
$$SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\,HCl(aq) \qquad \textbf{(21.39)}$$

La capacidad del átomo de Si para expandir su capa de valencia se ilustra por la formación del ion $[SiF_6]^{2-}$. El correspondiente $[SiCl_6]^{2-}$ no se ha obtenido, posiblemente porque el Cl es demasiado grande para que se adapten seis átomos de Cl alrededor de uno de Si.

El $SiCl_4$ se prepara en gran escala para producir sílice finamente dividida (reacción 21.39), que se utiliza como relleno para reforzar la goma de silicona y para obtener silicio ultrapuro para la fabricación de transistores y chips.

La fabricación del vidrio El vidrio y el arte de su fabricación se conocen desde hace miles de años. Las vidrieras de colores pueden contemplarse tanto en las iglesias modernas como en las medievales; los antiguos frascos de vidrio para perfume y ungüentos se muestran en muchos museos. Hoy en dia, el vidrio es indispensable prácticamente en todos los aspectos de nuestra vida.

El vidrio de *cal* y *sosa* es la forma más antigua de vidrio. El material de partida en su fabricación es una mezcla de carbonato de sodio (ceniza de *sosa*), carbonato de calcio (que se descompone al calentarse dando *cal* viva) y dióxido de silicio. La mezcla puede fundirse a una temperatura relativamente baja (1300 °C), comparada con el punto de fusión de la sílice pura (1710 °C), y es fácil darle la forma deseada. La misión de los iones sodio es romper la estructura cristalina del SiO_2, y la de los iones calcio hacer al vidrio insoluble en agua, de manera que pueda utilizarse para objetos tales como vasos para beber y ventanas. A las altas temperaturas utilizadas, tienen lugar reacciones químicas que producen una mezcla de silicatos de sodio y calcio en el producto final de vidrio.



▲ Vidrieras de colores forman un techo de 20 m de alto, que se denomina Vidrieras de la Gloria, en la iglesia Acción de Gracias de Dallas, Tejas.

El vidrio que contiene incluso pequeñas cantidades de Fe_2O_3 adquiere un color verde característico (vidrio de botella). Puede obtenerse vidrio incoloro añadiendo MnO_2 en el proceso de fabricación. El MnO_2 oxida al $FeSiO_3$, de color verde, a $Fe_2(SiO_3)_3$, de color amarillo, y él se reduce a Mn_2O_3, que proporciona un color violeta. El amarillo y el violeta son colores complementarios y el vidrio resulta incoloro. Si se desea se puede obtener vidrio de color utilizando los aditivos adecuados, tales como CoO para el color azul cobalto. Para obtener un vidrio opaco, se utilizan aditivos como el fosfato de calcio. En el cristal de Bohemia la mayor parte del Na^+ se sustituye por K^+ y, para obtener vidrio con una transparencia y brillo excepcionales se incorporan óxidos de plomo.

Un problema de los vidrios de cal y sosa es su elevado coeficiente de dilatación térmica, que hace que sus dimensiones cambien mucho con la temperatura. El vidrio no puede resistir variaciones bruscas de temperatura. Esto planteaba un problema especial en las linternas utilizadas en los comienzos de los ferrocarriles. Al caer la lluvia sobre el vidrio caliente de las linternas, éste se resquebrajaba frecuentemente. El problema se resolvió añadiendo B_2O_3 al vidrio. Un vidrio *con boro* tiene un coeficiente de dilatación térmica pequeño y resiste variaciones bruscas de temperatura. Este vidrio se conoce generalmente por su nombre comercial: vidrio Pyrex. Se utiliza mucho en los laboratorios de química y en recipientes de cocina.

La mayor parte del vidrio tiene pequeñas burbujas o impurezas que disminuyen su capacidad de transmitir la luz sin dispersión, un fenómeno que ocasiona las imágenes distorsionadas obtenidas a través de la gruesa base de un vaso. En los modernos cables de *fibra óptica*, las ondas sonoras se transforman en impulsos eléctricos que se transmiten como haces de luz láser. La luz debe transmitirse a lo largo de grandes distancias sin que se distorsione o se pierda la señal. Para ello se necesita un vidrio especial hecho de sílice pura. La clave para obtener este vidrio es la purificación de la sílice, conseguida mediante una serie de reacciones químicas. Primero se reduce el cuarzo o arena impuros a silicio utilizando coque como agente reductor. Entonces se hace reaccionar el silicio con el $Cl_2(g)$ formándose $SiCl_4(g)$. Las reacciones de conversión del SiO_2 en $SiCl_4$ son las siguientes:

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(s) + 2\,CO(g)$$
$$Si(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$$

Finalmente se quema el $SiCl_4$ en una llama de metano-oxígeno. El SiO_2 se deposita en forma de fina ceniza y se desprenden los clorocarbonos como productos gaseosos. El SiO_2, con niveles de impureza reducidos a partes por mil millones, puede fundirse y estirarse en los filamentos finos necesarios para el cable de fibra óptica. Anualmente se producen en los Estados Unidos decenas de millones de kilómetros de cable de fibra óptica.

Relación diagonal entre el boro y el silicio

A continuación se relacionan las semejanzas entre el B y el Si:

- El boro forma un óxido ácido, B_2O_3, sólido como el del silicio, SiO_2. Por el contrario, el Al_2O_3 es anfótero y el CO_2 es ácido.
- El ácido bórico, H_3BO_3, es un ácido débil similar al silícico, H_4SiO_4.
- Hay una gran variedad de boratos y silicatos poliméricos, basados en compartir átomos de oxígeno.
- Tanto el boro como el silicio forman hidruros gaseosos.

Esta relación diagonal no es entendida fácilmente y no puede explicarse en términos de las densidades de carga porque el enlace en los compuestos de boro y silicio es exclusivamente covalente. Los dos elementos son metaloides, tienen electronegatividades semejantes y tamaños parecidos, dando lugar a un comportamiento químico muy similar.

Propiedades y aplicaciones del estaño y el plomo

Los datos de la Tabla 21.9 indican que el estaño y el plomo son bastante similares entre sí. Ambos son blandos y maleables y se funden a temperaturas bajas. Las energías de ioniza-

TABLA 21.9 Propiedades del estaño y del plomo

	Sn	Pb
Número atómico	50	82
Radio atómico (metálico), pm	141	175
Radio iónico (M^{2+}), pm[a]	93	118
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	709	716
Potencial de electrodo $E°$, V		
$[M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)]$	−0,137	−0,125
$[M^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M^{2+}(aq)]$	+0,154	+1,5
Punto de fusión, °C	232	327
Punto de ebullición, °C	2623	1751
Densidad a 20 °C, g cm^{-3}	5,77 (α, gris) 7,29 (β, blanco)	11,34
Dureza[b]	1,6	1,5
Conductividad eléctrica[b]	14,4	7,68

[a] Para un número de coordinación cuatro.
[b] *Véanse* las notas c y d al pie de la Tabla 21.2.

ción y los potenciales estándar de electrodo de los dos metales son también casi iguales. Esto significa que tienen tendencias similares a oxidarse al estado de oxidación +2.

El que tanto el estaño como el plomo puedan existir en los dos estados de oxidación +2 y +4 es un ejemplo del efecto del par inerte mencionado en la Sección 21.4. El par inerte ns^2 no está implicado en la formación del enlace en el estado de oxidación +2, mientras que este par sí participa en el estado de oxidación +4. El estaño muestra una tendencia a existir en el estado de oxidación +4 mayor que el plomo, una observación que concuerda con la variación observada en el grupo 13, en el que los estados de oxidación frecuentes son más bajos según se desciende en el grupo.

Otra diferencia entre el estaño y el plomo es que el estaño existe en dos formas cristalinas frecuentes (α y β), mientras que el plomo tiene una única forma sólida. El estaño α (gris) o forma no metálica, es la forma estable por debajo de 13 °C y el estaño β (blanco) o forma metálica, es la forma estable por encima de 13 °C. Generalmente, cuando se enfría una muestra de estaño β , hace falta mantener la muestra por debajo de 13 °C durante mucho tiempo para que tenga lugar la transición a estaño α. Sin embargo, una vez que comienza la transición, ésta tiene lugar bastante rápidamente y con resultados espectaculares. Como el estaño α es menos denso que el estaño β, el metal se expande y se desmorona en un polvo. Esta transformación ha causado la desintegración de objetos hechos de estaño. El problema ha sido especialmente importante en las iglesias en lugares de clima frío porque los tubos de los órganos están hechos de estaño o de sus aleaciones. La transformación se conoce en el norte de Europa como la *enfermedad, peste o plaga del estaño.*

El principal mineral del estaño es el óxido de estaño(IV), SnO_2, conocido como *casiterita*. Después de una purificación inicial, el óxido de estaño(IV) se reduce con carbón (coque) obteniéndose estaño metálico:

$$SnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Sn(l) + CO_2(g) \qquad \textbf{(21.40)}$$

Casi el 50 por ciento del metal producido se utiliza para baños de estaño, especialmente para bañar el hierro utilizado en las latas destinadas a alimentos (hojalata). Le sigue en importancia (aproximadamente el 25 por ciento) la utilización en la fabricación de **soldaduras**, aleaciones de bajo punto de fusión empleadas para unir cables o piezas metálicas. Otras aleaciones importantes del estaño son el *bronce* (90 por ciento Cu , 10 por ciento Sn) y el *peltre* (85 por ciento Sn, 7 por ciento Cu, 6 por ciento Bi, 2 por ciento Sb). Las aleaciones de Sn y Pb se utilizan para hacer los tubos de órganos.

El plomo se encuentra mayoritariamente como sulfuro de plomo(II), PbS, un mineral denominado *galena*. El sulfuro de plomo(II) se convierte primero en óxido de plomo(II),

calentándolo fuertemente al aire, en un proceso denominado **tostación**. El óxido se reduce entonces con coque para obtener el metal:

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad \textbf{(21.41)}$$

$$2\,PbO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Pb(l) + CO_2(g) \qquad \textbf{(21.42)}$$

Más de la mitad del plomo producido se utiliza en las baterías o acumuladores de plomo. Otras aplicaciones son la obtención de soldaduras y otras aleaciones, municiones y escudos protectores de radiación (rayos X).

Compuestos de los metales del grupo 14

TABLA 21.10 Densidad de carga de los iones estaño y plomo

Ion	Densidad de carga, C mm^{-3}
Sn^{2+}	54
Pb^{2+}	32
Sn^{4+}	267
Pb^{4+}	196

Como ya se ha mencionado, el estaño y el plomo tienen estados de oxidación +2 y +4. Las densidades de carga de estos iones se muestran en la Tabla 21.10. La densidad de carga del Sn^{2+} es tal que muchos de los compuestos de estaño en el estado de oxidación +2 son covalentes; aunque se conocen unos pocos sólidos iónicos que contienen el Sn^{2+}. El plomo(II) existe en muchos sólidos iónicos. Cuando los metales están en el estado de oxidación +4, forman enlaces covalentes, no iónicos, porque los iones Sn^{4+} y Pb^{4+} tienen densidades de carga muy altas y atraen la densidad de carga de los iones circundantes hacia ellos mismos.

Óxidos El estaño forma dos óxidos principales, SnO y SnO_2. El SnO, calentado en el aire, puede transformarse en SnO_2. Una aplicación del SnO_2 es como abrasivo en joyería.

El plomo forma varios óxidos, no conociéndose completamente la química de alguno de ellos. Los óxidos del plomo más conocidos son el PbO, de color amarillo, denominado *litargirio*, el dióxido de plomo, PbO_2, de color marrón rojizo, y un óxido de valencia mixta conocido como *minio* o *plomo rojo*, Pb_3O_4. Los óxidos de plomo se utilizan en la producción de las baterías o acumuladores de plomo, vidrios, barnices para cerámicas, cementos (PbO), pinturas protectoras de metales (Pb_3O_4), y cerillas (PbO_2). Otros compuestos del plomo se obtienen generalmente a partir de los óxidos.

► Otro óxido de valencia mixta que aparece varias veces en este texto es el Fe_3O_4 (*véanse* el Ejemplo 3.7).

Como el plomo tiende a estar en el estado de oxidación +2, los compuestos de Pb(IV) tienden a experimentar la reducción a compuestos de Pb(II) y son, por consiguiente, buenos agentes oxidantes. Un caso de estos es el PbO_2. En el Capítulo 20 se vio su utilización como cátodo en las baterías o acumuladores de plomo. La reducción del $PbO_2(s)$ puede representarse mediante la semiecuación

$$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}455\ V$$

El $PbO_2(s)$ es mejor agente oxidante que el $Cl_2(g)$ y casi tan bueno como el $MnO_4^-(aq)$. Por ejemplo, el $PbO_2(s)$ puede oxidar al HCl(aq) a $Cl_2(g)$:

$$PbO_2(s) + 4\,HCl(aq) \longrightarrow PbCl_2(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g) \qquad E°_{cel} = 0{,}097\ V$$

Haluros El cloruro de estaño(IV) es un compuesto covalente. Es un líquido oleaginoso que reacciona con la humedad del aire de la forma siguiente:

$$SnCl_4(l) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow Sn(OH)_4(s) + 4\,HCl(g)$$

El cloruro de plomo(IV) también es un compuesto covalente y un aceite amarillo que reacciona con la humedad del aire de forma similar al $SnCl_4$.

Los cloruros de estaño(II) y plomo(II) son muy diferentes. El cloruro de plomo(II) es un sólido iónico insoluble de color blanco, mientras que el cloruro de estaño(II) es un sólido covalente soluble en disolventes orgánicos. En fase gaseosa, el $SnCl_2$ es una molécula en forma de V, como predice la teoria de RPECV. Puede esperarse que el $SnCl_2$ actúe como una base de Lewis, por la presencia de un par solitario. Sin embargo, actúa como un ácido de Lewis. Por ejemplo, el $SnCl_2$ reacciona con Cl^- para formar $SnCl_3^-$.

Los cloruros de estaño, $SnCl_2$ y $SnCl_4$, tienen importantes aplicaciones. El cloruro de estaño(II), $SnCl_2$, es un buen agente reductor y se utiliza en el análisis cuantitativo de los minerales de hierro para reducir el hierro(III) a hierro(II) en disolución acuosa. El cloruro de estaño(IV), $SnCl_4$, se forma por reacción directa del estaño y el $Cl_2(g)$; es la forma en la que el estaño se recupera a partir de chatarra de hojalata. El fluoruro de estaño(II), SnF_2,

(fluoruro estannoso) tiene una aplicación importante como aditivo anticaries en la pasta de dientes pero ha sido casi remplazado por NaF en los geles dentífricos.

Otros compuestos Como cabe esperar de las reglas de solubilidad de la Tabla 5.1, uno de los pocos compuestos solubles de plomo es el nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$. Se forma en la reacción del PbO_2 con el ácido nítrico:

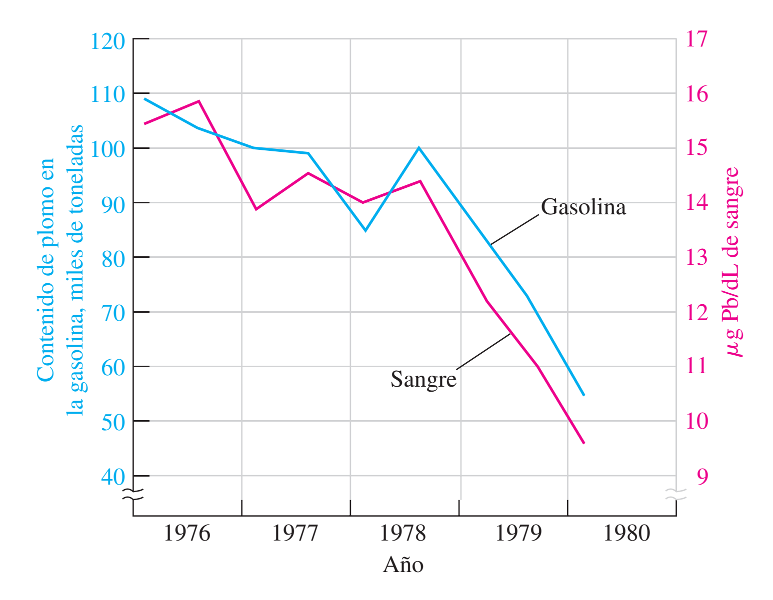
$$2\,PbO_2(s) + 4\,HNO_3(aq) \longrightarrow 2\,Pb(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Si se añade una sal de cromato soluble al $Pb(NO_3)_2(aq)$, se obtiene el pigmento cromato de plomo(II) (*amarillo de cromo*), $PbCrO_4$. Otro pigmento de plomo utilizado en los barnices cerámicos y anteriormente muy utilizado en la producción de pinturas es el *plomo blanco*, un carbonato básico de plomo, $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Envenenamiento con plomo

Desde los tiempos de la antigua Roma hasta bastante recientemente, el plomo se ha utilizado en tuberías, incluyendo las destinadas al transporte de agua. También hemos estado expuestos al plomo a través de los utensilios empleados para cocinar y comer y los barnices cerámicos. En los Estados Unidos de la época colonial, el envenenamiento con plomo se diagnosticaba claramente como la causa del dolor de estómago que sufrían los habitantes del estado de Carolina del Norte que habían bebido ron hecho en Nueva Inglaterra. El equipo de destilación utilizado en la preparación del ron tenía partes hechas con plomo.

Los envenenamientos con plomo leves causan nerviosismo y depresión mental. Los casos más graves pueden acarrear daños permanentes en el sistema nervioso, cerebro e hígado. El plomo interfiere con las reacciones bioquímicas que producen el grupo de la hemoglobina que contiene el hierro, grupo hemo. Tan solo 10-15 μg Pb/dL en sangre son suficientes para causar efectos fisiológicos, especialmente en niños pequeños. La prohibición de las gasolinas con plomo ha traído consigo un descenso muy acusado de los niveles medios de plomo en sangre (Figura 21.35). Las principales fuentes de contaminación por plomo parecen ser ahora las superficies con pinturas de plomo que hay en los edificios antiguos y las soldaduras de las tuberías. El plomo se ha eliminado en la soldadura de las tuberías modernas que es ahora una mezcla de 95 por ciento de Sn y 5 por ciento de Sb. Debido a su toxicidad, la eliminación del plomo está muy controlada y el reciclado supone aproximadamente tres cuartas partes de la producción actual del metal plomo.



▲ FIGURA 21.35
El plomo en las gasolinas y en la sangre.
El nivel de plomo en la sangre de un grupo de población representativo descendió de forma muy notable al tiempo que disminuía la utilización de los aditivos con plomo en las gasolinas a lo largo de los años setenta. (Datos procedentes de Environmental Protection Agency, Office of Policy Analysis, 1984.)

21.12 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Para evitar la oxidación al aire de las disoluciones acuosas de Sn^{2+} a Sn^{4+}, se introduce un poco de estaño metálico en contacto con el Sn^{2+}(aq). Sugiera por qué este contacto ayuda a evitar la oxidación.

www.masteringchemistry.com

El arseniuro de galio puede ser uno de los materiales de alta tecnología más versátiles de nuestro tiempo. El Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 21, en la página web del Mastering Chemistry se titula «Arseniuro de galio».

Resumen

21.1 Tendencias periódicas y densidad de carga Las tendencias en los radios iónicos y atómicos, energías de ionización, afinidades electrónicas, electronegatividades y polarizabilidad (Figura 21.1), y la **densidad de carga** de un ion (Ecuación 21.1) se pueden utilizar para explicar la química de los elementos. Cuanto mayor es la densidad de carga, mayor es la tendencia del catión a formar enlaces con carácter covalente.

21.2 Grupo 1. Metales alcalinos Los **metales alcalinos** (grupo 1) son los metales más activos, como indican sus bajas energías de ionización y sus potenciales de electrodo grandes y negativos. El litio tiene propiedades similares al magnesio en el grupo 2. La mayor parte de los metales se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas. La electrólisis del NaCl(aq) produce NaOH(aq), a partir del cuál se pueden preparar otros muchos compuestos de sodio (Figura 21.5). El Na_2CO_3 puede obtenerse a partir de NaCl, NH_3 y $CaCO_3$ mediante el proceso Solvay (Figura 21.7). Un **detergente** es un agente de limpieza, que suelen ser sales de sodio de aniones hidrocarbonados de cadena larga, terminados en un grupo sulfato. Un **jabón** es también un detergente, pero son sales de sodio de ácidos grasos de cadena larga, terminados en un grupo carboxilato.

21.3 Grupo 2. Metales alcalinotérreos Los **metales alcalinotérreos** (grupo 2) también son muy activos. Algunos se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas (Figura 21.14) y otros por reducción química. Entre los compuestos más importantes de los alcalinotérreos están los carbonatos, especialmente el $CaCO_3$. El óxido de calcio, **cal viva**, se forma por descomposición a alta temperatura (**calcinación**) de la caliza. El hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, **cal apagada**, se forma en la reacción de la cal viva con agua. Las reacciones reversibles que implican a CO_3^{2-}, HCO_3^-, CO_2(g) y H_2O son responsables de la formación de las cuevas calizas y de las **estalagtitas** y **estalagmitas** (Figura 21.15). El **yeso cocido** es el semihidrato del sulfato de calcio, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, formado por calentamiento del mineral yeso, $CaSO_4 \cdot\ 2\,H_2O$. Las propiedades similares de las parejas de elementos (Li, Mg), (Be, Al) y (B, Si) se conocen como **relaciones diagonales**.

21.4 Grupo 13. La familia del boro El grupo 13 contiene un no metal, B, y los metales Al, Ga, In y Tl. Los compuestos de boro suelen ser deficientes en electrones (menos de un octeto alrededor del átomo de B). Se utilizan enlaces de tres centros y dos electrones para describir los enlaces del diborano (Figura 21.17). El aluminio se encuentra casi exclusivamente en el estado de oxidación +3, mientras el talio está fundamentalmente en el estado de oxidación +1. Esta es la manifestación de la presencia de un par de electrones *s* en la capa de valencia de ciertos elementos de transición. Estos electrones no participan en el enlace químico; una consecuencia conocida como el **efecto del par inerte**. El principal metal del grupo 13 es el aluminio, cuya utilización a gran escala es posible gracias a un método de producción efectivo (Figura 21.24). La separación del Al_2O_3 de sus impurezas (principalmente Fe_2O_3) se basa en el carácter anfótero del Al_2O_3. La electrólisis se lleva a cabo en Na_3AlF_6 con Al_2O_3 como soluto. El aluminio es un poderoso agente reductor en la **reacción de la termita**, en la que el Fe_2O_3 se reduce al metal. El cloruro de aluminio forma un dímero en el que dos átomos de cloro hacen de puente para unir dos unidades de $AlCl_3$ (Figura 21.25). El $AlCl_3$ es muy reactivo. Por ejemplo, una molécula de $AlCl_3$ es un ácido de Lewis que se une a una base de Lewis para formar un compuesto de adición, que se denomina **aducto**. Los **alumbres** son sales dobles de fórmula $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot\ 12\,H_2O$. El galio ha ganado importancia gracias a la industria electrónica por las buenas propiedades semiconductoras del arseniuro de galio (GaAs).

21.5 Grupo 14. La familia del carbono El grupo 14 contiene un no metal, C, dos metaloides, Si y Ge, y los metales Sn y Pb. El grupo 14 es notable por las significativas diferencias entre sus dos primeros elementos (Tabla 21.7). Ademas de sus estados alotrópicos, el carbono se encuentra en distintas formas físicas; una de ellas es el **negro de humo**. Una forma interesante de carbono es el **grafeno**, una lámina de átomos de carbono de solo un átomo de espesor. El monóxido de carbono y el dióxido de carbono se forman en la combustión de combustibles fósiles. El monóxido de carbono es venenoso (Figura 21.29) y el dióxido de carbono juega un papel fundamental en el ciclo del carbono (Figura 21.30). Todos los elementos del grupo 14 forman haluros del tipo MX_4. Todos excepto el carbono pueden emplear su capa de valencia expandida para formar compuestos de la forma $[MX_6]^{2-}$. Yendo hacia abajo en el grupo 14, el haluro MX_2 se hace más estable que el MX_4 por el efecto del par inerte. La sílice (SiO_2) y varios aniones silicato están por todas partes en el mundo mineral. También son constituyentes de los materiales cerámicos y del **vidrio**. Los organosilanos son compuestos en los que los átomos de hidrógeno del silano se remplazan por grupos orgánicos, que pueden polimerizar formando las **siliconas**.

Las **zeolitas** son aluminosilicatos que se usan como tamices moleculares para el tratamiento de las aguas duras. Entre el estaño y el plomo del grupo 14 existen algunas semejanzas (Tabla 21.9) como ser metales blandos con puntos de fusión bajos y algunas diferencias. Entre las diferencias está la facilidad con que el estaño adquiere el estado de oxidación +4, mientras que el plomo prefiere el estado de oxidación +2. Una de las más importantes aplicaciones del estaño es en aleaciones de bajo punto de fusión, conocidas como **soldaduras**. Ambos elementos se obtienen por reducción de sus óxidos. El método metalúrgico de convertir una mena de sulfuro en un óxido, como la conversión de PbS en PbO por calentamiento intenso, se denomina **tostación**.

Ejemplo de recapitulación

Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre que la reacción (21.19) describe correctamente la acción disolvente del agua de lluvia en la caliza. (Para el $CaCO_3$, $K_{sp} = 2{,}8 \times 10^{-9}$.)

Planteamiento

Escriba las ecuaciones que combinadas conduzcan a la Ecuación (21.19) como reacción global de la actuación del agua de lluvia sobre la caliza. Evalúe las fuentes y la importancia relativa de cada especie en la disolución de la caliza. Describa el resultado global.

Resolución

Las ecuaciones que describen la disolución del carbonato de calcio en el agua de lluvia son expresión del producto de solubilidad del $CaCO_3$ y las dos ecuaciones que describen la ionización del CO_2 en agua (es decir, ácido carbónico). Las tres ecuaciones son las siguientes:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

$$CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7} \qquad \textbf{(21.17)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11} \qquad \textbf{(21.18)}$$

La Ecuación (21.19) está relacionada con estas tres ecuaciones del siguiente modo:

expresión de K_{sp} + Ecuación (21.17) − Ecuación (21.18).

Que conducen a:

$$CaCO_3(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad K = (K_{sp} \times K_{a_1})/K_{a_2} = 2{,}6 \times 10^{-5} \qquad \textbf{(21.19)}$$

A continuación, establezca cuál es la fuente principal de los iones CO_3^{2-} en la disolución, una disolución acuosa saturada de $CaCO_3$ o una disolución acuosa del ácido carbónico. En la disolución saturada de $CaCO_3(aq)$,

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] \quad K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]^2 = 2{,}8 \times 10^{-9} \qquad [CO_3^{2-}] = (2{,}8 \times 10^{-9})^{\frac{1}{2}} = 5{,}3 \times 10^{-5}\,M$$

En una disolución de ácido carbónico, el H_2CO_3 es un ácido *diprótico* débil con $K_{a_2} << K_{a_1}$. Por tanto,

$$[H_3O^+] = [HCO_3^-], \text{ y } [CO_3^{2-}] = K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11}\,M$$

Observe que la concentración de ion carbonato en una disolución saturada de $CaCO_3$ es mucho mayor que la concentración de ion carbonato observada en una disolución de ácido carbónico. Esto significa que cuando los dos procesos ocurran simultáneamente, el ion carbonato procedente de la disolución de $CaCO_3$ actúa como ion común en el equilibrio del ácido carbónico y desplaza la reacción (21.18) *hacia la izquierda*, convirtiendo CO_3^{2-} en HCO_3^- y consumiéndose H_3O^+. La eliminación de H_3O^+ por este camino hace que la reacción (21.17) se desplace *hacia la derecha* produciéndose más H_3O^+ y, simultáneamente, más HCO_3^-. El efecto neto es que se consumen H_2O, CO_2 y CO_3^{2-} (procedente del $CaCO_3$) y se produce HCO_3^-, como indica la Ecuación (21.19).

Conclusión

Hemos comprobado que la reacción (21.19) es cualitativamente correcta. Para el cálculo cuantitativo de la disolución de $CaCO_3(s)$ en el agua de lluvia es algo más difícil. El cálculo se centra en la constante de equilibrio combinada para la Ecuación (21.19), $K = 2{,}6 \times 10^{-5}$, y se afecta por la presión parcial del CO_2 atmosférico en equilibrio con el agua de lluvia. Los datos se encuentran en el Ejemplo de Recapitulación del Capítulo 16, Ejemplo práctico A.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las ecuaciones químicas para las reacciones que tienen lugar cuando el NaCN se disuelve en agua y cuando el $Al(NO_3)_3$ se disuelve en agua. Utilice los datos del Apéndice D para explicar por qué se forma un precipitado de $Al(OH)_3$ cuando se mezclan volúmenes iguales de disoluciones acuosas 1,0 M de NaCN y $Al(NO_3)_3$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El compuesto $BeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ no puede deshidratarse por calentamiento y se disuelve en agua dando una disolución ácida. Por el contrario, el $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ se puede deshidratar por calentamiento y se disuelve en agua dando una disolución de pH neutro. Explique estas observaciones y escriba las ecuaciones químicas para las reacciones que tienen lugar cuando se calientan las sales y cuando se disuelven en agua.

Ejercicios

Grupo 1: Metales alcalinos

1. Utilice la información del capítulo para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones.
   (a) Reacción del metal cesio con el gas cloro.
   (b) Formación del peróxido de sodio (Na_2O_2).
   (c) Descomposición térmica del carbonato de litio.
   (d) Reducción del sulfato de sodio a sulfuro de sodio.
   (e) Combustión del potasio para dar superóxido de potasio.
2. Utilice la información del capítulo para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones.
   (a) Reacción del metal rubidio con agua.
   (b) Descomposición térmica del $KHCO_3$ en disolución acuosa.
   (c) Combustión de metal litio en gas oxígeno.
   (d) Reacción entre H_2SO_4 en disolución acuosa concentrada y KCl(s).
   (e) Reacción del hidruro de litio con agua.
3. Se sabe que un sólido blanco puro es LiCl o KCl. Describa una prueba sencilla para determinar de cuál se trata.
4. Un compuesto desconocido es Li_2CO_3 o K_2CO_3. Describa dos métodos para identificar el compuesto.
5. Ordene los siguientes compuestos por orden creciente de su solubilidad en agua y justifique su ordenación: Li_2CO_3, Na_2CO_3, $MgCO_3$.
6. El primer proceso electrolítico para producir metal sodio utilizaba NaOH fundido como electrolito. Escriba unas semiecuaciones y una ecuación neta probables para esta electrólisis.
7. Se someten a electrólisis 0,872 L de una disolución de NaCl(aq) durante 2,50 min con una corriente de 0,810 A.
   (a) Calcule el pH de la disolución después de la electrólisis.
   (b) ¿Por qué no depende el resultado de la concentración inicial de NaCl(aq)?
8. Una batería de litio utilizada en un marcapasos tiene un voltaje de 3,0 V y una capacidad de 0,50 A h (amperio hora). Suponga que la regulación de los latidos del corazón requiere 5,0 μW de potencia. (*Sugerencia: Véase* el Apéndice B).
   (a) ¿Cuánto tiempo durará la batería implantada?
   (b) ¿Cuántos gramos de litio deberá tener la batería para que dure el tiempo calculado en **(a)**?
9. Un análisis de una planta Solvay muestra que por cada 1,00 kg de NaCl consumido se obtienen 1,03 kg de $NaHCO_3$. La cantidad de NH_3 consumida en este proceso completo es 1,5 kg.
   (a) ¿Cuál es el porcentaje de eficiencia de este proceso para convertir NaCl en $NaHCO_3$?
   (b) ¿Por qué hace falta tan poco NH_3?
10. Considere la reacción
$$Ca(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq) \rightleftharpoons CaSO_4(s) + 2\,NaOH(aq)$$
   (a) Escriba una ecuación iónica neta para la reacción.
   (b) ¿Trancurrirá la reacción prácticamente por completo?
   (c) ¿Cuáles serán los valores de $[SO_4^{2-}]$ y $[OH^-]$ *en el equilibrio*, si se mezcla una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2(s)$ con $Na_2SO_4(aq)$ 1,00 M?
11. Las energías Gibbs de formación, $\Delta_f G°$, para el $Na_2O(s)$ y el $Na_2O_2(s)$ son −379,09 kJ mol^{-1} y −449,63 kJ mol^{-1}, respectivamente, a 298 K. Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 298 K. ¿Es termodinámicamente estable el $Na_2O_2(s)$ con respecto al $Na_2O(s)$ y $O_2(g)$, a 298 K?
$$Na_2O_2(s) \longrightarrow Na_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
12. Las energías Gibbs de formación, $\Delta_f G°$, para el $KO_2(s)$ y el $K_2O(s)$ son −240,59 kJ mol^{-1} y −322,09 kJ mol^{-1}, respectivamente, a 298 K. Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 298 K. ¿Es termodinámicamente estable el $KO_2(s)$ con respecto al $K_2O(s)$ y $O_2(g)$, a 298 K?
$$2\,KO_2(s) \longrightarrow K_2O(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$$

Grupo 2: Metales alcalinotérreos

13. Complete el siguiente diagrama de manera similar al de la Figura 21.5. Indique concretamente los reactivos y condiciones que utilizaría para obtener las sustancias indicadas a partir de $Ca(OH)_2$.

CaO ← $CaCO_3$ ← $Ca(OH)_2$ → $CaCl_2$ → Ca

$Ca(OH)_2$ ↙ $CaHPO_4$; $Ca(OH)_2$ ↘ $CaSO_4$

14. Reemplace las sustancias que contienen calcio mostradas en el diagrama que acompaña al Ejercicio 13 por sustancias equivalentes que contienen magnesio. A continuación describa los reactivos y condiciones que utilizaría para obtener las sustancias indicadas a partir de $MgSO_4$.
15. El material de partida en el proceso Dow (Figura 21.13) es el Mg^{2+} del agua del mar y el producto final es el metal Mg. Este proceso parece violar el principio de conservación de la carga. ¿Se produce esta violación? Razone su respuesta.

16. ¿Qué compuesto tiene **(a)** el punto de fusión más alto, MgO o BaO; **(b)** una mayor solubilidad en agua, MgF_2 o $MgCl_2$? Razone su respuesta.

17. Escriba ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) Reducción del BeF_2 a Be metálico con Mg como agente reductor.
(b) Reacción del metal bario con $Br_2(l)$.
(c) Reducción del óxido de uranio(IV) a metal uranio utilizando calcio como agente reductor.
(d) Calcinación de la dolomita, un carbonato mixto de magnesio y calcio ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$).
(e) Neutralización completa del ácido fosfórico con cal viva.

18. Escriba ecuaciones químicas para las reacciones que espera tengan lugar cuando
(a) se calienta $Mg(HCO_3)_2(s)$ a alta temperatura.
(b) se somete a electrólisis $BaCl_2(l)$.
(c) se añade Sr(s) a HBr(aq) diluido y frío.
(d) se añade $Ca(OH)_2(aq)$ a $H_2SO_4(aq)$.
(e) se calienta $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$

19. *Sin hacer cálculos detallados*, indique si el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda o hacia la derecha, en cada uno de los siguientes casos. Si es necesario, utilice los datos del Apéndice D.
(a) $BaSO_4(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons BaCO_3(s) + SO_4^{2-}(aq)$
(b) $Mg_3(PO_4)_2(s) + 3\,CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 3\,MgCO_3(s) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$
(c) $Ca(OH)_2(s) + 2\,F^-(aq) \rightleftharpoons CaF_2(s) + 2\,OH^-(aq)$

20. *Sin hacer cálculos detallados*, indique por qué es de esperar que cada una de las siguientes reacciones tenga lugar en gran extensión tal como está escrita. Si es necesario, utilice los datos del Apéndice D.
(a) $BaCO_3(s) + 2\,CH_3CO_2H(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
(b) $Ca(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,NH_3(aq) + 2\,H_2O(l)$
(c) $BaF_2(s) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,HF(aq) + 2\,H_2O(l)$

21. ¿Cuál de los sulfatos del grupo 2, $MSO_4(s)$ será más estable con respecto a su descomposición en MO(s) y $SO_3(g)$? Explique su respuesta.

22. ¿Cuál de los carbonatos del grupo 2, $MCO_3(s)$ será más estable con respecto a su descomposición en MO(s) y $CO_2(g)$? Explique su respuesta.

Grupo 13: La familia del boro

23. La molécula de tetraborano tiene la fórmula B_4H_{10}.
(a) Demuestre que esta molécula es deficiente en electrones.
(b) ¿Cuántos enlaces puente debe haber en la molécula?
(c) Demuestre que el butano, C_4H_{10}, no es deficiente en electrones.

24. Escriba estructuras de Lewis para las dos siguientes especies, sabiendo que ambas presentan enlace covalente coordinado.
(a) El ion tetrafluoroborato, BF_4^-, utilizado para limpiar metales y en baños electrolíticos;
(b) El trifloruro de boro etilamina, utilizado en el endurecimiento de resinas epoxi (la etilamina es $C_2H_5NH_2$).

25. Escriba ecuaciones químicas que representen:
(a) la preparación del boro a partir del BBr_3;
(b) la formación del BF_3 a partir del B_2O_3;
(c) la combustión del boro en $N_2O(g)$ caliente.

26. Basándose en la estructura mostrada al margen en la Sección 23.6, asigne los estado de oxidación de los átomos del ion perborato.

27. Escriba las ecuaciones químicas que representen
(a) la reacción del Al(s) con el HCl(aq).
(b) la reacción de aluminio sólido con NaOH(aq).
(c) la oxidación de Al(s) a $Al^{3+}(aq)$ mediante una disolución acuosa de ácido sulfúrico. El producto de la reducción es $SO_2(g)$.

28. Escriba las posibles reacciones para
(a) la reacción del Al(s) con el $Br_2(l)$.
(b) la producción de Cr a partir del $Cr_2O_3(s)$ mediante la reacción de la termita, utilizando Al como agente reductor.
(c) la separación de las impurezas de Fe_2O_3 en el mineral bauxita.

29. En algunos extintores de incendios de espuma, los reactivos son $Al_2(SO_4)_3(aq)$ y $NaHCO_3(aq)$. Cuando se activa el extintor, los reactivos se mezclan produciéndose $Al(OH)_3(s)$ y $CO_2(g)$. La espuma de $Al(OH)_3$–$CO_2(g)$ apaga el fuego. Escriba una ecuación iónica neta que represente esta reacción.

30. Algunas levaduras para cocinar contienen los sólidos $NaHCO_3$ y $NaAl(SO_4)_2$. Cuando se añade agua a esta mezcla, se forman entre otros los productos $CO_2(g)$ y $Al(OH)_3(s)$. Escriba las posibles ecuaciones iónicas netas para la formación de estos dos productos.

31. El aluminio presenta la máxima resistencia a la corrosión a pH comprendido entre 4,5 y 8,5. Explique la consistencia de esta observación con otras propiedades del aluminio vistas en el texto.

32. Describa una serie de reacciones químicas *sencillas* que podrían utilizarse para determinar si una muestra metálica es Aluminio 2S (99,2 % de aluminio) o magnalio (70% de Al, 30% de Mg). Se permite destruir la muestra metálica durante las pruebas.

33. En la purificación del mineral bauxita, etapa preliminar en la producción del aluminio, se puede transformar el $[Al(OH)_4]^-$ en $Al(OH)_3(s)$ haciendo pasar $CO_2(g)$ a través de la disolución. Escriba una ecuación para la reacción que tiene lugar. ¿Podría utilizarse HCl(aq) en vez de $CO_2(g)$? Justifique su respuesta.

34. En 1825 Hans Oersted obtuvo cloruro de alumino haciendo pasar cloro sobre una mezcla caliente de carbono y óxido de aluminio. En 1827, Friedrich Wöhler obtuvo aluminio calentando cloruro de alumino con potasio. Escriba ecuaciones posibles para estas reacciones.

35. Un procedimiento de obtención de un alumbre de aluminio y potasio recomienda disolver una hoja de aluminio en KOH(aq) y tratar la disolución resultante con $H_2SO_4(aq)$. El alumbre cristaliza de esta disolución. Escriba ecuaciones posibles para estas reacciones.

36. Los manuales y listados de productos químicos no tienen entradas con las fórmulas $Al(HCO_3)_3$ y $Al_2(CO_3)_2$. Explique por qué no existen estos compuestos.

37. El digaliano, Ga_2H_6, es un compuesto volátil que se descompone por encima de −10 °C en galio metal e hidrógeno gas. Sugiera una posible estructura para la molécula de digaliano y describa su enlace.

38. Dibuje una posible estructura para la molécula, GaH_2Cl_2, y describa su enlace. (*Sugerencia*: cada átomo de Cl está unido simultáneamente a dos átomos de galio.)

Grupo 14: La familia del carbono

39. Comente la precisión de un anuncio de joyería que dice «los diamantes son eternos». ¿En qué sentido es cierta esta frase y en qué otros es incorrecta?

40. Un remedio temporal para una cerradura que está fuerte consiste en garabatear con la punta de un lápiz las muescas de la llave y hacer entrar y salir a ésta de la cerradura varias veces. ¿En qué se basa este remedio?

41. Escriba ecuaciones químicas que representen
(a) la reducción de la sílice a silicio por medio del aluminio;
(b) la preparación del metasilicato de potasio por fusión a alta temperatura de la sílice y el carbonato de potasio;
(c) la reacción del Al_4C_3 con agua para dar metano.

42. Escriba ecuaciones químicas que representen
(a) la reacción producida al añadir cianuro de potasio a una disolución de nitrato de plata;
(b) la combustión del Si_3H_8 en exceso de oxígeno;
(c) la reacción del dinitrógeno con carburo de calcio para dar cianamida de calcio (CaNCN).

43. Describa lo que significan los términos *silano* y *silanol*. ¿Cuál es su papel en la obtención de siliconas?

44. Describa y explique las semejanzas y las diferencias entre la reacción de un silicato con un ácido y la de un carbonato con un ácido.

45. El metano y el vapor de azufre reaccionan formándose disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno. El disulfuro de carbono reacciona con el Cl_2(g) formándose tetracloruro de carbono y S_2Cl_2. A continuación reaccionan el disulfuro de carbono y el S_2Cl_2 produciéndose más tetracloruro de carbono y azufre. Escriba una serie de ecuaciones para las reacciones que se acaban de describir.

46. De manera similar a como se hizo en el apartado de derivados orgánicos del silicio de la Sección 23.5,
(a) escriba ecuaciones para representar la reacción del $(CH_3)_3SiCl$ con agua, seguida de la eliminación de H_2O de las moléculas de silanol resultantes.
(b) ¿Se forma un polímero de silicona?
(c) ¿Qué producto se obtendría si se utilizase CH_3SiCl_3?

47. Demuestre que la fórmula empírica de la moscovita es consistente con los estados de oxidación de los elementos que la forman.

48. Demuestre que la fórmula empírica de la serpentina fibrosa es consistente con los estados de oxidación de los elementos que la forman.

49. Escriba ecuaciones químicas aceptables para **(a)** la disolución del óxido de plomo(II) en ácido nítrico; **(b)** el calentamiento de $SnCO_3$(s); **(c)** la reducción del óxido de plomo(II) mediante carbono; **(d)** la reducción del Fe^{3+}(aq) a Fe^{2+}(aq) por el Sn^{2+}(aq); **(e)** la formación del sulfato de plomo(II) durante la tostación a alta temperatura del sulfuro de plomo(II).

50. Escriba las posibles ecuaciones químicas para obtener cada uno de los siguientes compuestos a partir del material de partida indicado. Indique los reactivos (ácidos, bases, sales) y el equipo habitualmente disponible en el labotratorio necesarios para cada reacción. **(a)** $SnCl_2$ a partir de SnO; **(b)** $SnCl_4$ a partir de Sn; **(c)** $PbCrO_4$ a partir de PbO_2.

51. El óxido de plomo(IV), PbO_2, es un buen agente oxidante. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si el PbO_2(s) en una disolución con $[H_3O^+] = 1$ M es un agente oxidante capaz de llevar a cabo las siguientes oxidaciones hasta el punto que la concentración de la especie a oxidar disminuya a una milésima parte de su valor inicial.
(a) Fe^{2+} (1 M) a Fe^{3+}
(b) SO_4^{2-} (1 M) a $S_2O_8^{2-}$
(c) Mn^{2+}(1×10^{-4} M) a MnO_4^-

52. El ion estaño(II), Sn^{2+}, es un buen agente reductor. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si el Sn^{2+} es un agente reductor capaz de reducir: **(a)** I_2 a I^-; **(b)** Fe^{2+} a Fe(s); **(c)** Cu^{2+} a Cu(s); **(d)** Fe^{3+}(aq) a Fe^{2+}(aq). Suponga que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar.

53. ¿Es posible la reacción del Pb(s) y el Cl_2(g), para dar $PbCl_2$ o $PbCl_4$?

54. ¿Es posible la reacción del Ge(s) y el F_2(g), para dar GeF_2 con germanio en el estado de oxidación +2, o GeF_4 con germanio en el estado de oxidación +4?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

55. Un compuesto que debería existir como sólido cristalino reulta ser una mezcla de un sólido y un líquido en el recipiente donde se encuentra almacenado. Sugiera una posible explicación para este fenómeno. ¿Será posible utilizarlo, o habrá que desecharlo?

56. Se han hecho las siguientes observaciones: (1) se añade un trozo de hielo seco [CO_2(s)] a una disolución 0,005 M de $Ca(OH)_2$(aq). (2) Inicialmente se forma un precipitado blanco. (3) Después de un corto tiempo, el precipitado se disuelve.
(a) Escriba las ecuaciones químicas para explicar estas observaciones.
(b) Si el $Ca(OH)_2$(aq) 0,005 M se sustituye por $CaCl_2$(aq) 0,005 M, ¿qué precipitado se forma? Justifique la respuesta.
(c) Si el $Ca(OH)_2$(aq) 0,005 M se sustituye por $Ca(OH)_2$(aq) 0,010 M, se forma un precipitado, pero ¿se redisolverá? Explíquelo.

57. El punto de fusión del NaCl es 801 °C, mucho más alto que el de la NaOH (322 °C). Se consume más energía para fundir y mantener fundido el NaCl que NaOH. A pesar de ello, el proceso comercial para la producción de sodio prefiere la **electrolisis** del NaCl(l) a la de NaOH(l). Sugiera la razón(es) para esta discrepancia.

58. Aunque el ion triyoduro, I_3^-, se sabe que existe en disoluciones acuosas, el ion es estable solo en ciertos sólidos ionicos. Por ejemplo, el CsI_3 es estable con respecto a su descomposición en CsI y I_2, pero el LiI_3 no es estable con

respecto al LiI y I_2. Dibuje una estructura de Lewis para el ion I_3^- y sugiera una razón para explicar que el CsI_3 sea estable y el LiI_3 no.

59. Los valores de $\Delta_f G°$ a 298 K, para el $Li_2O(s)$ y $Li_2O_2(s)$ sugieren que el $Li_2O_2(s)$ es termodinámicamente más estable que el $Li_2O(s)$. Sin embargo, la situación se invierte a 1000 K. Las energías Gibbs de formación, $\Delta_f G°$, a 1000 K, del $Li_2O(s)$ y $Li_2O_2(s)$ son, −466,40 kJ mol^{-1} y −419,02 kJ mol^{-1}, respectivamente. Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción, a 1000 K, y la presión parcial de equilibrio de $O_2(g)$ sobre la muestra de $Li_2O_2(s)$.

$$Li_2O_2(s) \longrightarrow Li_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

60. La ecuación química para la hidratación de un ion de metal alcalino es: $M^+(g) \rightarrow M^+(aq)$. La variación de energía Gibbs y de entalpía del proceso se denotan como $\Delta_{hid}G°$ y $\Delta_{hid}H°$, respectivamente. A continuación se dan los valores de $\Delta_{hid}G°$ y $\Delta_{hid}H°$, para los iones de metales alcalinos.

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\Delta_{hid}H°$	−522	−407	−324	−299	−274 kJ mol^{-1}
$\Delta_{hid}G°$	−481	−375	−304	−281	−258 kJ mol^{-1}

Utilice los datos anteriores para calcular los valores de $\Delta_{hid}S°$, del proceso de hidratación. Explique la tendencia de los valores de $\Delta_{hid}S°$.

61. El superóxido de litio, $LiO_2(s)$, no se ha aislado nunca. Utilizando los conceptos del Capítulo 12, junto con datos del Apéndice D, estime $\Delta_f H°$ para el $LiO_2(s)$ y valore si el $LiO_2(s)$ es termodinámicamente estable con respecto al el $Li_2O(s)$ y $O_2(g)$.
(a) Utilice la ecuación de Kapustinskii, y los datos adecuados, para estimar la energía de red, U, del $LiO_2(s)$. (*Véase* el Ejercicio 126 del Capítulo 12). Los radios iónicos para el Li^+ y el O_2^- son 73 pm y 144 pm, respectivamente.
(b) Utilice el resultado del apartado (a) en el ciclo de Born-Fajans-haber para estimar $\Delta_f H°$ para el $LiO_2(s)$. (*Sugerencia*: para el proceso $O_2(g) + e^- \rightarrow O_2^-(g)$, $\Delta H° = -43$ kJ mol^{-1}. *Véase* la Tabla 21.2 y el Apéndice D para obtener el resto de los datos.)
(c) Utilice el resultado del apartado (b) para calcular la variación de entalpía de la descomposición del $LiO_2(s)$ en $Li_2O(s)$ y $O_2(g)$. Para el Li_2O (s), $\Delta_f H° = -598{,}73$ kJ mol^{-1}.
(d) Utilice el resultado del apartado (c) para decidir si el $LiO_2(s)$ es termodinámicamente estable con respecto al $Li_2O(s)$ y $O_2(g)$. Suponga que los efectos entrópicos son despreciables.

62. Cuando se calienta al aire una muestra de Mg de 0,200 g, se obtienen 0,315 g de producto. Suponga que todo el Mg aparece en forma de producto.
(a) Si el producto fuese MgO puro, ¿qué masa se habría obtenido?
(b) Demuestre que los 0,315 g de producto pueden ser una mezcla de MgO y Mg_3N_2.
(c) ¿Cuál será el porcentaje en masa del MgO en la mezcla MgO- Mg_3N_2 producto?

63. Comente si es posible utilizar una reacción similar a la reacción (21.4) para producir **(a)** metal litio a partir de LiCl y **(b)** metal cesio a partir de CsCl, con Na(l) como agente reductor en ambos casos. (*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 21.2).

64. Para la reacción de la termita,
(a) utilice los datos del Apéndice D para calcular $\Delta H°$ a 298 K, de la reacción:

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

(b) escriba una ecuación para la reacción en la que el $Fe_2O_3(s)$ sustituye al $MnO_2(s)$ y calcule $\Delta H°$ para esta reacción;
(c) demuestre que si el Fe_2O_3 sustituyese al MgO la reacción sería *endotérmica*.

65. Calcule el valor de $E°$ para la reducción del $Li^+(aq)$ a Li(s) utilizando los datos del Apéndice D (Tabla D.2) y compare el valor obtenido con el dado en la Tabla 21.2.

66. Se lleva a cabo la electrólisis de 0,250 L de $MgCl_2$ 0,220 M hasta recoger 104 mL de gas (mezcla de H_2 y vapor de agua) a 23 °C y 748 mmHg. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ si la electrólisis se lleva a cabo hasta este punto? (Como presión de vapor de la disolución utilice 21 mmHg).

67. Una muestra de agua contiene 56,9 ppm de SO_4^{2-} y 176 ppm de HCO_3^-, con Ca^{2+} como único catión.
(a) ¿Cuál es el valor de $[Ca^{2+}]$, expresada en partes por millón?
(b) ¿Cuántos gramos de CaO son necesarios para eliminar el HCO_3^- de 602 kg de agua?
(c) Demuestre que el Ca^{2+} remanente en el agua después del tratamiento (b), se puede eliminar añadiendo Na_2CO_3.
(d) ¿Cuántos gramos de Na_2CO_3 son necesarios para la precipitación del apartado (c)?

68. Una celda del tipo mostrado en la Figura 21.24, para obtener Al opera con una corriente de $1{,}00 \times 10^5$ A y a un voltaje de 4,5 V. La eficiencia de la celda para producir una transformación química utilizando una energía eléctrica es del 38%. (El resto de la energía eléctrica se disipa en la célula como energía térmica).
(a) ¿Qué masa de Al puede producirse en esta celda en 8,00 h?
(b) Si la energía eléctrica necesaria para hacer trabajar la celda se obtiene quemando carbón (85% de C; calor de combustión del C = 32,8 kJ/g) en una planta térmica con una eficiencia del 35%, ¿qué masa de carbón debe quemarse para obtener la masa de Al calculada en el apartado (a)?

69. Utilice los datos del Apéndice D (Tabla D.2) y $\Delta_f G°$ $[Al_2O_3(l)] = -1520$ kJ mol^{-1}, para estimar el voltaje mínimo necesario para llevar a cabo la electrólisis de Al_2O_3 en el proceso Hall-Héroult (21.25). Demuestre que la oxidación del ánodo de grafito a $CO_2(g)$ hace posible que la electrólisis se lleve a cabo a un voltaje inferior que si la reacción de electrólisis fuese $Al_2O_3(l) \longrightarrow 2\,Al(l) + \frac{3}{2}O_2(g)$.

70. Una disolución acuosa saturada de $Pb(NO_3)_2$ a 20 °C mantiene una humedad relativa del 97%. ¿Cuál debe ser la composición de esta disolución, expresada como g de $Pb(NO_3)_2$ por 100,0 g de H_2O?

71. Utilice la información de este capítulo y de otras partes del texto para explicar por qué *no* existen ni el $PbBr_4$ ni el PbI_4.

72. La reacción del bórax, fluoruro de calcio, y ácido sulfúrico concentrado conduce a la formación de hidrógeno sulfato de sodio, sulfato de calcio, agua y trifluoruro de boro. Escriba la ecuación ajustada de esta reacción.

73. La disolución de $MgCO_3$ en $NH_4^+(aq)$ puede representarse como

$$MgCO_3(s) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + NH_3(aq)$$

Calcule la solubilidad molar del $MgCO_3$ en cada una de las siguientes disoluciones: **(a)** NH_4Cl(aq) 1,00 M; **(b)** una disolución reguladora que es 1,00 M en NH_3 y 1,00 M en NH_4Cl; **(c)** una disolución reguladora que es 0,100 M en NH_3 y 1,00 M en NH_4Cl.

74. Demuestre que, en principio, el Na_2CO_3(aq) puede transformarse casi por completo en NaOH(aq) mediante la reacción

$$Ca(OH)_2(s) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,NaOH(aq)$$

75. Suponga que el empaquetamiento de los átomos esféricos en los metales cristalinos es el mismo para el Li, Na y K, y explique por qué el Na tiene una densidad mayor que los *otros dos*, Li y K. (*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 21.2.)

76. ¿Cómo será la energía reticular del MgS(s) en comparación con la del MgO(s), mayor, menor o del mismo orden? Calcule las energías reticulares utilizando los datos dados en distintas partes de este texto y sabiendo que la energía del proceso $S^-(g) + e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$ es 456 kJ mol^{-1}.

77. Hay bastante interés en fullerenuros de los metales alcalinos, M_nC_{60}(s), porque a bajas temperaturas, estos compuestos son superconductores. Los fullerenuros de metales alcalinos son cristales iónicos formados por iones M^+ e iones $C_{60}{}^{n-}$. El valor de n se deduce de la estructura del cristal. Si el M_nC_{60}(s) consta de una red cúbica compacta de iones fullerenuro con los iones M^+ ocupando todos los huecos octaédricos y tetraédricos, ¿cuál es el valor de n y cuál es la fórmula empírica del fullerenuro?

Problemas de seminario

78. En el Capítulo 20 se estudió la relación entre los potenciales de electrodo y los datos termodinámicos. De hecho, es posible calcular potenciales de electrodo a partir de datos termodinámicos tabulados (muchos de los cuáles se han obtenido a su vez a partir de medidas electroquímicas). Para demostrarlo y para continuar la explicación del apartado ¿Está preguntándose...? 21.1, combine las tres etapas de la oxidación del Li(s) con las correspondientes tres etapas para la reducción del H^+ (1 M) a H_2(g). Obtenga $\Delta H°$ para la reacción global.
(a) Desprecie las variaciones de entropía que tienen lugar (es decir, suponga que $\Delta G° \approx \Delta H°$) y estime el valor de $E°_{Li+/Li}$.
(b) Combine el valor calculado para $\Delta H°$ con un valor de $\Delta S°$ para obtener otra estimación de $E°_{Li+/Li}$. [*Sugerencia:* las energías de hidratación del Li^+(g) y H^+(g) para formar disoluciones 1 M son −522 y −1094 kJ mol^{-1}, respectivamente. Utilice también los datos dados en distintas partes de este texto.]

79. El lago Mono situado en el este de California, es un lago salado bastante especial. El lago no tiene emisarios; el agua solo se pierde por evaporación. La velocidad de evaporación sería suficiente para hacer descender el nivel del agua 3 m al año si no fuera por el agua dulce de fuentes subterráneas y arroyos procedentes de la vecina Sierra Nevada. Las principales sales del lago son cloruros, bicarbonatos y sulfatos de sodio. Una «receta» aproximada para imitar el agua del lago es disolver en 4,5 L de agua 18 cucharadas de bicarbonato de sodio, 10 cucharadas de cloruro de sodio y 8 cucharaditas de sal Epsom (sulfato de magnesio heptahidratado, aunque el agua del lago solo tiene trazas del ion magnesio). Suponga que una cucharada de cualquiera de las sales es aproximadamente 10 g (1 cucharada = 3 cucharaditas).
(a) ¿Cuál es la salinidad aproximada del lago Mono, expresada en gramos de sal por litro? Compare esta salinidad con la del agua del mar, que es aproximadamente 0,438 M en Na Cl y 0,0512 M en $MgCl_2$.
(b) Estime el pH aproximado del agua del lago Mono y compare el valor obtenido con el valor de pH observado de 9,8. En realidad, la receta del agua del lago también requiere un poco de bórax, ¿cómo se modifica el pH por su presencia? (El borax es una sal de sodio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, relacionada con el ácido bórico que es un ácido débil monoprótico ($pK_a = 9{,}25$).)
(c) El lago Mono tiene unas formaciones calizas muy raras denominadas *travertino*. Aparece en las fuentes subterráneas y solo crece bajo el agua, aunque a veces rebasa el nivel del lago por haberse formado cuando éste era más alto. Explique como se forma el travertino.
(*Sugerencia:* ¿qué reacción o reacciones químicas intervienen?)

Ejercicios de autoevaluación

80. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** dímero; **(b)** aducto; **(c)** calcinación; **(d)** óxido anfótero.

81. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o fenómenos: **(a)** relación diagonal; **(b)** obtención de agua desionizada por intercambio iónico; **(c)** reacción de la termita **(d)** efecto del par inerte.

82. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** peróxido y superóxido; **(b)** cal apagada y cal viva; **(c)** jabón y detergente; **(d)** silicato y silicona; **(e)** sol y gel.

83. ¿Cuál es el óxido con punto de fusión más alto? **(a)** Li_2O; **(b)** BaO; **(c)** MgO; **(d)** SiO_2.

84. ¿Qué óxido es el mejor agente oxidante? **(a)** Li_2O; **(b)** MgO; **(c)** Al_2O_3; **(d)** CO_2; **(e)** SnO_2; **(f)** PbO_2.

85. Prediga los productos de las siguientes reacciones:
(a) $BCl_3(g) + NH_3(g)$
(b) $K(s) + O_2(g)$

(c) $Li(s) + O_2(g)$
(d) $BaO_2(s) + H_2O(l)$

86. Un químico sabe que el aluminio metálico reacciona más rápidamente con el oxígeno del aire que el hierro, pero mucha gente cree lo contrario. ¿Qué evidencia ha encontrado en este capítulo para demostrar que el aluminio es mejor agente reductor (y más reactivo) que el hierro? Si el aluminio es tan reactivo, ¿por qué puede utilizarse para hacer productos duraderos: cazuelas, sartenes, persianas, etc.?

87. A continuación se dan parejas de sustancias. En algunas parejas, uno o los dos compuestos reaccionan individualmente con agua para dar un gas. En otras, ninguno de los dos miembros reaccionan con agua. La pareja en la que *ambos* miembros reaccionan con agua y producen el *mismo* producto gaseoso es: **(a)** Al(s) y Ba(s); **(b)** Ca(s) y $CaH_2(s)$; **(c)** Na(s) y $Na_2O_2(s)$; **(d)** K(s) y $KO_2(s)$; **(e)** $NaHCO_3(s)$ y HCl(aq).

88. Complete y ajuste las siguientes reacciones. Escriba la ecuación más simple posible. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CaCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(c) $Al(s) + NaOH(aq) \longrightarrow$
(d) $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(e) $Na_2O_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow$

89. Suponiendo que dispone de agua, reactivos de utilización habitual (ácidos, bases, sales) y un equipo de laboratorio sencillo, indique un método práctico para obtener **(a)** $MgCl_2$ a partir de $MgCO_3(s)$; **(b)** $NaAl(OH)_4$ a partir de Na(s) y Al(s); **(c)** Na_2SO_4 a partir de NaCl(s).

90. Escriba la ecuación química más simple posible para representar la reacción de **(a)** $K_2CO_3(aq)$ y $Ba(OH)_2(aq)$; **(b)** $Mg(HCO_3)_2(aq)$ al ser calentado; **(c)** óxido de estaño(II) calentado con carbono; **(d)** $CaF_2(s)$ y H_2SO_4(aq conc.); **(e)** $NaHCO_3(s)$ y HCl(aq); **(f)** $PbO_2(s)$ y HBr(aq); **(g)** la reducción del SiF_4 a Si puro usando Na como agente reductor.

91. Escriba una ecuación que represente la reacción del yeso, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, con el carbonato de amonio para dar sulfato de amonio (un fertilizante), carbonato de calcio y agua.

92. Escriba ecuaciones químicas que representen el resultado más probable de cada una de las siguientes reacciones. Si no es probable que haya reacción, indíquelo.
(a) $B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta}$
(b) $Al_2O_3 \xrightarrow{\Delta}$
(c) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \xrightarrow{\Delta}$

93. Un diccionario químico da las siguientes descripciones de la obtención de algunos compuestos. Escriba ecuaciones químicas aceptables basadas en estas descripciones.
(a) Carbonato de plomo: añada una disolución de bicarbonato de sodio a una disolución de nitrato de plomo.
(b) Carbonato de litio: reacción entre el óxido de litio y el carbonato de amonio en disolución.
(c) Peróxido de hidrógeno: reacción entre ácido sulfúrico diluido y peróxido de bario.
(d) Óxido de plomo(IV): reacción entre una disolución alcalina de hipoclorito de calcio y óxido de plomo(II).

94. Nombre los compuestos químicos que crea pueden ser los *principales* constituyentes de: **(a)** las estalagtitas; **(b)** el yeso; **(c)** la «papilla de bario»; **(d)** el zafiro azul.

95. ¿Cuántos metros cúbicos de $CO_2(g)$ a 102 kPa y 288 K, se producen en la calcinación de $5{,}00 \times 10^3$ kg de mineral dolomita, $CaMg(CO_3)_2$?

22

Elementos de los grupos principales II. Grupos 18, 17, 16, 15 e hidrógeno

CONTENIDO

El bromo, un no metal, se utiliza como reactivo en la síntesis de ignífugos para plásticos.

En este capítulo se continúa el estudio de los elementos del bloque *p*. Nos moveremos de derecha a izquierda en la tabla periódica y empezaremos con los gases nobles (grupo 18), átomos que tienen su capa de valencia llena. La capa de valencia llena de los átomos del grupo 18 hace a estos gases muy especiales (nobles) en el sentido de que son muy poco reactivos, aunque no del todo como se verá más adelante. A continuación, estudiaremos los halógenos (grupo 17), y después los grupos 16 y 15. En cada grupo, procediendo de derecha a izquierda, el número de electrones en la subcapa *p* disminuye en uno, y como consecuencia, aumenta la tendencia a formar más de un enlace covalente. Por último consideraremos el hidrógeno. El hidrógeno tiene una química muy particular, y no es fácil encuadrarlo en ningún grupo de la tabla periódica. Para resaltar la singularidad del hidrógeno, algunos químicos prefieren una versión de la tabla periódica, que se muestra a continuación, que coloca al hidrógeno separado de todos los grupos de la tabla.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
							H										He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La–Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac–Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

▲ **Tabla periódica alternativa**
Esta versión se diferencia de la que está en la contraportada en que el hidrógeno está separado del resto de los elementos. Tampoco muestra explícitamente los lantánidos (La-Lu) y actínidos (Ac-Lr). Algunos químicos prefieren poner el hidrógeno aislado por su singularidad, y porque es difícil encuadrarlo en un grupo específico.

En nuestro estudio se insistirá en los conceptos fundamentales de las propiedades atómicas, físicas y termodinámicas; el enlace y la estructura; la química ácido-base y los estados de oxidación, reacciones redox y electroquímica.

22.1 Tendencias periódicas en el enlace

Para descubrir las tendencias en el enlace, es conveniente considerar una serie de compuestos binarios con un elemento común, como el flúor o el oxígeno. Primero estudiaremos los fluoruros del segundo y tercer período, con fórmula general AF_n.

A medida que vamos de izquierda a derecha en la tabla periódica, decrece el carácter metálico de los elementos (*véase* la Figura 9.12) y el enlace en los fluoruros, AF_n, cambia de iónico a covalente. En la Tabla 22.1 se muestran las fórmulas, tipos de enlace, y fases a temperatura ambiente de los fluoruros binarios de los elementos del segundo y tercer períodos. Se observa que en los fluoruros hay una transición del enlace iónico al covalente, a medida que nos movemos de izquierda a derecha en el período. Observe que el BeF_2 y el AlF_3 son sólidos de red covalente, donde cada átomo está unido a uno o más átomos mediante enlaces covalentes, formando una molécula gigante. La mayor parte de los fluoruros son compuestos covalentes con enlaces covalentes entre los átomos de una molécula y fuerzas intermoleculares, tipo dipolo-diplo o fuerzas de dispersión de London, contribuyendo a la atracción entre las moléculas. En la Tabla 22.1, a estos compuestos se les llama compuestos *moleculares* covalentes para distinguirlos de los compuestos de *red* covalente.

La relación diagonal entre el berilio y el aluminio, estudiada en el Capítulo 21, se hace evidente en la Tabla 22.1. Tanto el berilio (grupo 2) como el alumino (grupo 13) forman sólidos de red covalente con el flúor.

TABLA 22.1 Fluoruros binarios, AF_n, de los elementos del segundo y tercer período[a]

Grupo	1	2	13	14	15	16	17
Fórmula	LiF(s)	BeF_2(s)	BF_3(g)	CF_4(g)	NF_3(g)	OF_2(g)	F_2(g)
Enlace	Iónico	Red Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente
Formula	NaF(s)	MgF_2(s)	AlF_3(s)	SiF_4(g)	PF_5(g)	SF_6(g)	ClF_5(g)
Enlace	Iónico	Iónico	Red Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente	Molecular Covalente

[a] Para cada elemento, la sustancia en la tabla es la que tiene mayor número de átomos de fluor por cada átomo A. La fase indicada es la existente a 25 ºC.

La fase de cada compuesto a temperatura ambiente es una consecuencia del tipo de enlace. Los sólidos iónicos se funden a muy alta temperatura porque el proceso de fusión requiere romper los fuertes enlaces iónicos de la red cristalina. De la misma manera, los sólidos de red covalente tienen temperaturas de fusión altas porque en el proceso de fusión es necesario romper los enlaces covalentes. En las sustancias moleculares, solo hay que romper las débiles fuerzas intermoleculares entre las moléculas y por ello, estas sustancias son gases a temperatura ambiente.

Las fórmulas de los fluoruros del segundo período son relativamente fáciles de predecir y explicar. El número de átomos de flúor por unidad fórmula es igual al número de electrones de valencia que un átomo puede ganar o perder para alcanzar la configuración de gas noble. Para los fluoruros de los grupos 14 a 16, el número de átomos de flúor por unidad fórmula es igual al número de electrones de valencia necesarios para rellenar la capa de valencia del carbono, nitrógeno y oxígeno. Por ejemplo, un átomo de carbono con configuración [He] $2s^2 2p^2$ requiere cuatro electrones para completar su capa de valencia y como cada átomo de fluor tiene un solo electrón de valencia desapareado, el carbono y el flúor se combinan en la relación 1:4 para dar CF_4. Para los fluoruros de los grupos 1, 2 y 13, el número de átomos de flúor por unidad fórmula es igual al número de electrones de valencia que los átomos de litio, berilio o boro deben perder para quedarse con la configuración $2s^2$. Por ejemplo, el litio debe perder solo un electrón para alcanzar la configuración $2s^2$ y como el átomo de flúor necesita solo un electrón para completar su capa de valencia, el litio y el flúor se combinan en la relación 1:1 para dar LiF. Las fórmulas del BeF_2 y BF_3 están relacionadas con el número de electrones de valencia que los átomos de Be o B deben perder para alcanzar la configuración de gas noble (He), aunque ni el Be ni el B pierden en realidad ninguno de sus electrones de valencia; ambos forman enlaces covalentes con el flúor.

Para los fluoruros de la tercer período de elementos, el número de átomos de flúor por unidad fórmula es más difícil de predecir. Para los fluoruros de la Tabla 22.1, el estado de oxidación del elemento unido al flúor aumenta en una unidad a medida que nos movemos de izquierda a derecha en el tercer período, excepto al pasar del azufre al cloro. El cloro tiene el estado de oxidación +7 en alguno de sus compuestos, como en el $HClO_4$ y Cl_2O_7, pero no forma el heptafluoruro (ClF_7) con el cloro en el estado de oxidación +7. Presumiblemente porque el átomo de cloro no es lo suficientemente grande para interaccionar simultáneamente con siete átomos de flúor. Este argumento se reafirma porque el yodo, también del grupo 17 pero de mayor tamaño, sí forma el heptafluoruro IF_7.

Se observan tendencias similares para los óxidos del segundo y tercer período, como puede verse en la Tabla 22.2, donde se muestran además las propiedades ácido-base de los óxidos. La mitad de ellos son ácidos, solo hay tres básicos (Li_2O, Na_2O y MgO) y dos son anfóteros (BeO y Al_2O_3).

TABLA 22.2 Óxidos binarios de los elementos del segundo y tercer período[a]

Grupo	1	2	13	14	15	16	17
Fórmula	$Li_2O(s)$	BeO(s)	$B_2O_3(s)$	$CO_2(g)$	$N_2O_5(g)$	$O_2(g)$	$OF_2(g)$[b]
Enlace	Iónico	Iónico	Red	Molecular	Molecular	Molecular	Molecular
Propiedades ácido-base	Básico	Anfótero	Covalente Ácido	Covalente Ácido	Covalente Ácido	Covalente Neutro	Covalente Neutro
Formula	$Na_2O(s)$	MgO(s)	$Al_2O_3(s)$	$SiO_2(s)$	$P_4O_{10}(s)$	$SO_3(l)$[c]	$Cl_2O_7(l)$
Enlace	Iónico	Iónico	Iónico	Red	Molecular	Molecular	Molecular
Propiedades ácido-base	Básico	Básico	Anfótero	Covalente Ácido	Covalente Ácido	Covalente Ácido	Covalente Ácido

[a] Algunos elementos forman más de un compuesto con oxígeno. La sustancia en la tabla es la que tiene el elemento en su estado de oxidación más alto. La fase indicada es la existente a 25 ºC.
[b] Se incluye el OF_2 aunque no es un óxido. Es un fluoruro con oxígeno en el estado de oxidación +2.
[c] En fase líquida, el SO forma trímeros, como se muestra en la Figura 22.14.

Las relaciones diagonales entre el Be y el Al, y entre el B y el Si, son evidentes. Tanto el Be como el Al forman óxidos anfóteros, y el B y el Si forman los dos, óxidos de red covalente que son ácidos. La transición de óxidos básicos a óxidos ácidos tiene lugar cuando pasamos de un elemento metálico a uno no metálico, o dicho de otra manera, cuando procedemos desde los átomos menos electronegativos a los más electronegativos. Por ejemplo, el óxido de sodio reacciona con agua para dar hidróxido de sodio, mientras que el trióxido de azufre reacciona con agua para dar ácido sulfúrico, como se muestra a continuación:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(aq)$$
$$SO_3(l) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

Con la excepción del OF_2, los óxidos de los elementos de los grupos 14 a 17, reaccionan con agua para dar oxoácidos, como se ha visto anteriormente para el SO_3. El OF_2 reacciona con agua, pero la reacción produce un ácido binario (HF) y no el oxoácido (HOF). No es una sorpresa que el comportamiento ácido-base del OF_2 sea diferente del de los óxidos de los otros elementos del bloque *p*; porque el OF_2 no es un óxido, sino un fluoruro con oxígeno en el estado de oxidación +2.

Los óxidos de Be y Al, como se ha visto en el Capítulo 21, son anfóteros porque reaccionan con ambos, ácidos y bases. El óxido de berilio, BeO, reacciona de la manera siguiente:

$$BeO(s) + 2\,H_3O^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Be(OH_2)_4]^{2+}(aq)$$
$$BeO(s) + 2\,OH^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(aq)$$

No debemos olvidar lo estudiado en el Capítulo 21: *el carácter metálico de un elemento aumenta cuando nos movemos hacia abajo en un grupo*. Esto tiene una consecuencia importante para los óxidos los elementos del grupo 14. Los óxidos de C y Si son ácidos, el óxido de Sn es anfótero y el de Pb es básico. El carácter anfótero del SnO es evidente en las reacciones del SnO con HCl(aq) y NaOH(aq), que se dan a continuación:

$$SnO(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow SnCl_2(aq) + H_2O(l)$$
$$SnO(s) + NaOH(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Na^+(aq) + [Sn(OH)_3]^-(aq)$$

Con la química de los elementos de los grupos 15 al 18 veremos que estas tendencias se repiten muchas veces. Su explicación se basa en la diferencia de electronegatividades y los diferentes tamaños de los átomos involucrados.

22.2 Grupo 18. Los gases nobles

En 1785, Henry Cavendish, el descubridor del hidrógeno, pasó una descarga eléctrica a través de aire para formar óxidos de nitrógeno (de forma similar a como se forma en las tormentas). Disolvió estos óxidos en agua para formar ácido nítrico. Incluso usando un exceso de oxígeno, Cavendish fue incapaz de hacer reaccionar todo el aire, por lo que sugirió que el aire contenía un gas no reactivo en proporción «no más de 1/20 del total». Cien años después (1894), John Rayleigh y William Ramsay aislaron el argón, cuyo nombre deriva del griego *argos*, «vago» o «inerte». Su incapacidad para formar compuestos químicos con otros elementos, su inercia química, era la propiedad más notable del argón. Como no se parecía a ninguno de los otros elementos, Ramsay lo colocó en un grupo aparte de la tabla periódica y dedujo que debería haber otros miembros de ese grupo.

Ramsay comenzó una busqueda sistemática de los otros gases inertes. En 1895 extrajo helio de un mineral de uranio. Unos años más tarde, en una cuidadosa destilación del argón líquido, fue capaz de extraer tres más, el neón, criptón y xenón. El último miembro del grupo, un elemento radioactivo llamado radón se descubrió en 1900. En 1962, se obtuvieron los primeros compuestos de Xe, probando que los gases inertes no lo eran completamente. Desde entonces, este grupo de gases se denomina de

▲ **William Ramsay (1852-1916)**
Este distinguido químico escocés recibió el Premio Nobel de Química en 1904 por su trabajo sobre los gases nobles.

▲ Los átomos gaseosos en la región de descarga eléctrica emiten luz. La luz emitida por los átomos de neón es rojo anaranjado. Las luces de neón de otros colores, utilizan otros gases o mezclas de ellos.

gases nobles. Constituyen el grupo 18 de la tabla periódica que se muestra en la contraportada delantera.

Abundancia

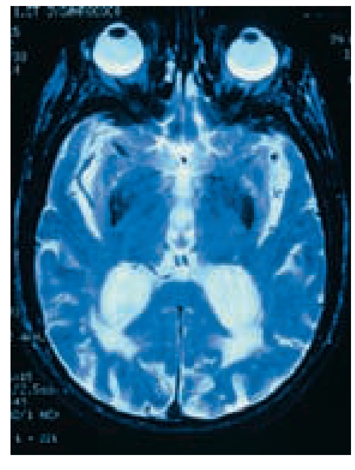
El aire contiene el 0,000524 por ciento, en volumen, de He, 0,001818 por ciento de Ne y 0,934 por ciento de Ar. La proporción de Kr es de 1 ppm en volumen y la del Xe, 0,05 ppm. La atmósfera es la única fuente natural de estos gases excepto el helio que se obtiene de ciertos pozos de gas natural en el oeste de los Estados Unidos que contienen hasta un 8 por ciento en volumen, de He. Es rentable extraer el helio del gas natural, incluso a niveles del 0,3 por ciento. El helio en el subsuelo se acumula por la emisión de partículas alfa por los elementos radiactivos de la corteza terrestre. Aunque la abundancia de He en la Tierra es muy limitada, es el segundo elemento del universo, detrás del hidrógeno.

La mayor parte de los gases nobles se escaparon de la atmósfera de la Tierra desde que esta se formó, pero el Ar es una excepción. La concentración de Ar se mantiene bastante alta porque se está formando continuamente en la desintegración del potasio-40, que es un isótopo radiactivo relativamente abundante. El helio también se está produciendo a partir de las partículas alfa de la desintegración radiactiva, pero como la masa molar del He es 10 veces menor que la del Ar, se escapa de la atmósfera al espacio exterior rápidamente.

Propiedades y aplicaciones

Los gases nobles más ligeros tienen importancia comercial, en parte por su inercia química. La duración y eficacia de las bombillas aumenta cuando se llenan con una mezcla de argón-nitrógeno. La descarga eléctrica a través de un tubo de vidrio o plástico lleno de neón produce una luz roja característica (luces de neón). El criptón y el xenón se emplean en láseres y lámparas para fotografía. El helio tiene varias propiedades físicas que son únicas. La más conocida es que existe en estado líquido hasta las proximidades del 0 K. Las demás sustancias son sólidas a temperaturas bastante por encima de 0 K, (el punto de fusión del hidrógeno sólido es 14 K). Debido a su inercia, el He y el Ar se utilizan para proteger materiales del nitrógeno y oxígeno del aire; por ejemplo, en algunas soldaduras y procesos metalúrgicos y en la preparación de Si y Ge ultrapuros y otros materiales semiconductores. Se utiliza una mezcla de helio y oxígeno para ciertas aplicaciones médicas y para respirar en inmersiones profundas de los buceadores. Se utilizan grandes cantidades de helio líquido para mantener bajas temperaturas (criogénesis). Algunos metales pierden su resistencia eléctrica a las temperaturas del He líquido y se transforman en *superconductores*. Se pueden conseguir campos magnéticos muy intensos, sumergiendo las bobinas de un electroimán en helio líquido. Estos electroimanes se utilizan en aceleradores de partículas y en la investigación de la fusión nuclear. Otra aplicación de los electroimanes enfriados en helio líquido son los aparatos de resonancia magnética nuclear (RMN) en los laboratorios de investigación, y de resonancia magnética de imagen (RMI) en los hospitales. El helio también se utiliza para llenar globos aerostáticos. Las ilustraciones al margen muestran algunas de estas aplicaciones.

► Como vimos en el Capítulo 13, con las mezclas helio-oxígeno se previene la borrachera de las profundidades, porque el helio se expele más fácilmente y rápidamente de la sangre que el nitrógeno.



▲ Imagen MRI de una cabeza.

Compuestos de xenón

En esta sección, vamos a concentrarnos en los compuestos de xenón porque la mayor parte de los compuestos de los gases nobles contienen xenón. Se han sintetizado e identificado unos pocos compuestos de criptón, como el KrF_2. El radón puede formar compuestos mejor que el xenón por su menor energía de ionización, pero la química del radón se complica por su radioactividad.

Durante mucho tiempo, los gases nobles se consideraron químicamente inertes. Esta aparente inercia ayudó a crear un marco teórico para la teoría del enlace de Lewis. Mas tarde, se encontró que los compuestos de xenón pueden obtenerse bastante fácilmente y estos compuestos han contribuído significativamente a nuestro conocimiento sobre el enlace químico.

En 1930, Linus Pauling llevó a cabo cálculos teóricos indicando que el xenón debería formar los compuestos óxido y fluoruro, pero los intentos de sintetizarlos fracasaron en

aquel momento. En 1962, Neil Bartlett y Derek H. Lohmann descubrieron que el O_2 y el PtF_6 eran capaces de unirse con razón molar 1:1 formándose el compuesto O_2PtF_6. Las propiedades de este compuesto indicaban que era iónico: $[O_2]^+ [PtF_6]^-$. La energía necesaria para arrancar un electrón del O_2 es 1177 kJ mol^{-1}, casi igual a la primera energía de ionización del Xe, 1170 kJ mol^{-1}. El tamaño del átomo de Xe es también aproximadamente igual al de la molécula diatómica de oxígeno. Así que se pensó en la posible existencia del compuesto $XePtF_6$. Bartlett y Lohmann consiguieron obtener un sólido cristalino amarillo con esta composición.*

◀ En el año 2000, los químicos de la Universidad de Helsinki publicaron* la preparación de moléculas de HArF, estables a bajas temperaturas (por debajo de 27 K). El artículo ha generado mucha discusión y debate sobre la existencia de compuestos de argón y la posibilidad de sintetizar otros compuestos estables a temperaturas más altas.

* L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runenburg, J. Lundell, y M. Rasanen, *Nature*, **406**, 874(2000).

Poco después, se sintetizaron en distintos lugares varios compuestos de los gases nobles. En general, las condiciones necesarias para formar compuestos de gases nobles son, como Pauling predijo,

- un átomo de gas noble que pueda ionizarse fácilmente (por consiguiente con número atómico alto), y
- átomos muy electronegativos (como F u O) para unirse a él.

Se han sintetizado compuestos de xenón en cuatro posibles estados de oxidación:

	+2	**+4**	**+6**	**+8**
Ejemplos:	XeF_2	XeF_4, $XeOF_2$	XeF_6, XeO_3	XeO_4, H_4XeO_6

Como es difícil oxidar al Xe hasta estos estados de oxidación positivos, se puede esperar que los compuestos de xenón se reduzcan fácilmente, siendo por tanto agentes oxidantes potentes. Por ejemplo en disolución acuosa ácida, el XeF_2 es un excelente oxidante, como indica el alto valor de $E°$ de la siguiente semireacción:

$$XeF_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq) \qquad E° = +2{,}64\text{ V}$$

El valor grande de $E°$ significa que el XeF_2 no es muy estable en disolución acuosa, el XeF_2 oxida al agua, obteniéndose $O_2(g)$, como se muestra a continuación:

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\{XeF_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq)\} \\ \textit{Oxidación:} & \underline{\qquad\qquad 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^-} \\ \textit{Global:} & 2\,XeF_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Xe(g) + 4\,HF(aq) + O_2(g) \end{array}$$

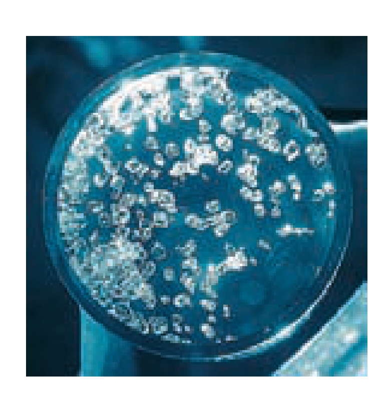
$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{reducción}) - E°(\text{oxidación}) \\ &= E°_{XeF_2/Xe} - E°_{O_2/H_2O} \\ &= 2{,}64\text{ V} - (1{,}229\text{ V}) = 1{,}41\text{ V} \end{aligned}$$

El xenón solo reacciona directamente con el F_2. Se pueden producir tres fluoruros de xenón diferentes calentando una mezcla de flúor y xenón en un recipiente de níquel, pero el producto depende de las condiciones experimentales, como se resume a continuación:

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow[400\text{ °C, 1 atm}]{Xe:F_2 \,=\, 2:1} XeF_2(s)$$
$$Xe(g) + 2\,F_2(g) \xrightarrow[400\text{ °C, 6 atm}]{Xe:F_2 \,=\, 1:5} XeF_4(s)$$
$$Xe(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow[300\text{ °C, 50 atm}]{Xe:F_2 \,=\, 1:20} XeF_6(s)$$

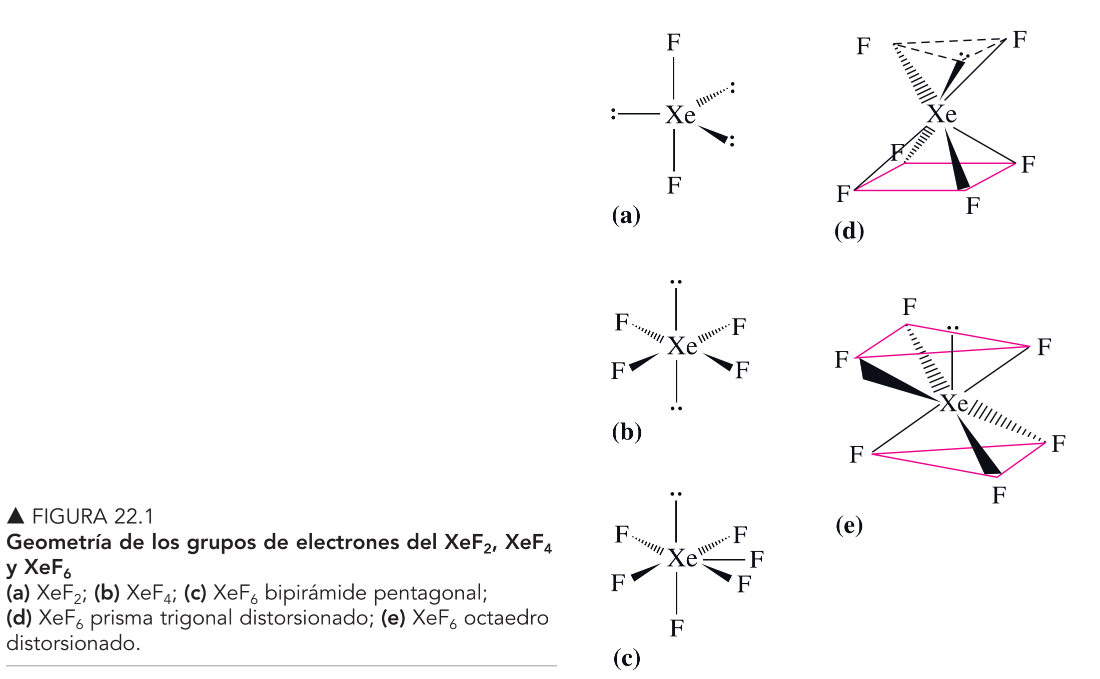
Los tres fluoruros son sólidos incoloros y volátiles. Observe que para cada síntesis la relación molar Xe/F_2 es significativamente diferente de la estequiometría de la reacción.

▲ Debido a la naturaleza explosiva del hidrógeno, ahora se utiliza helio en los globos aerostáticos.



▲ Cristales de tetrafluoruro de xenón ampliados.

* Con posterioridad se ha establecido que este sólido es más complicado de lo que se pensó en un principio. Tiene la fórmula $Xe(PtF_6)_n$, donde *n* está comprendido entre 1 y 2.



▲ FIGURA 22.1
Geometría de los grupos de electrones del XeF_2, XeF_4 y XeF_6
(a) XeF_2; **(b)** XeF_4; **(c)** XeF_6 bipirámide pentagonal; **(d)** XeF_6 prisma trigonal distorsionado; **(e)** XeF_6 octaedro distorsionado.

Por ejemplo, la síntesis del XeF_2 requiere un exceso de Xe y la síntesis del XeF_6 requiere un exceso de F_2. La mayor dificultad en la síntesis de los fluoruros de xenón es que los tres productos tienden a formarse simultáneamente. El más difícil de preparar puro, partiendo de Xe y F_2, es el XeF_4. El tetrafluoruro de xenón se puede obtener con gran pureza con la siguiente reacción, que utiliza O_2F_2(g) en lugar de F_2(g):

$$Xe(g) + 2\,O_2F_2(g) \longrightarrow XeF_4(g) + 2\,O_2(g)$$

Las geometrías de las moléculas de XeF_2, XeF_4 y XeF_6 se muestran en la Figura 22.1. Las moléculas de XeF_2 y XeF_4 tienen geometrías fácilmente comprensibles con la teoría de RPECV, pero la forma de la molécula de XeF_6 es un poco más difícil de interpretar. En la molécula de XeF_6 el átomo de Xe está rodeado por siete pares de electrones y la Figura 22.1 muestra las tres posibles formas de ordenarlos: bipirámide pentagonal, prisma trigonal distorsionado y octaedro distorsionado. Las tres estructuras tienen aproximadamente la misma energía y la ordenación preferida depende mucho de las condiciones exactas. En fase gaseosa, la molécula de XeF_6 tiene una estructura octaédrica distorsionada (Figura 22.1e) formada por los seis átomos de flúor y con el par solitario del xenón dirigido hacia el centro de una de las caras triangulares. En fase sólida, el XeF_6 existe como XeF_5^+ que es piramidal cuadrada, y F^-, con los iones F^- formando puentes entre los iones XeF_5^+.

Para confirmar las geometrías indicadas por la teoría de RPECV (o las experimentales, cuando la estructura es conocida) la teoría de enlace basada en la hibridación de orbitales requiere orbitales híbridos sp^3d para el XeF_2, sp^3d^2 para el XeF_4, y sp^3d^3 para el XeF_6. Sin embargo, a la luz de las distancias de enlace y las energías de enlace observadas para estos fluoruros y la alta energía necesaria para pasar un electrón 5*p* al orbital 5*d* (que se estima en 1000 kJ mol^{-1}), hay dudas de si los orbitales *d* participan en el enlace. Se pueden construir los orbitales moleculares sin utilizar los orbitales 5*d* del xenón, pero en su forma más simple, esta descripción no puede explicar las formas no octaédricas del XeF_6. La situación aquí descrita apoya la idea de que las teorías de enlace aproximadas deben ser consideradas con precaución.

La Tabla 22.3 recoge algunas propiedades del XeF_2, XeF_4 y XeF_6. Debido a sus estructuras moleculares, las moléculas de XeF_2, XeF_4 y XeF_6 son no polares y por ello, se espera que en cada uno de esos fluoruros, las moléculas interaccionen entre sí por fuerzas de dispersión de London, fundamentalmente. Sin embargo, los puntos de fusión de estos fluoruros disminuyen a medida que aumenta el tamaño molecular, al contrario de lo que cabría esperar si solo hubiese atracciones moleculares ba-

► En realidad, la molécula de XeF_6 tiene un pequeño momento dipolar (aproximadamente 0,03 D). Compare este valor con el del agua (1,84 D) o el del HCl (1,03 D).

TABLA 22.3 Propiedades[a] del XeF_2, XeF_4, y XeF_6

	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Punto de fusión, °C	129	117	49
$\Delta_f H°$[sólido], kJ mol^{-1}	−163	−267	−338
$\Delta_f H°$[gas], kJ mol^{-1}	−107	−206	−279
$\Delta_f G°$[gas], kJ mol^{-1}	−96	−138	—
Energía del enlace Xe — F, kJ mol^{-1}	133	131	126
Longitud del enlace Xe — F, pm	200	195	189

[a] Los valores de $\Delta_f H°$ y $\Delta_f G°$ son a 25 °C. Las energías de enlace y longitudes de enlace son valores promedio.

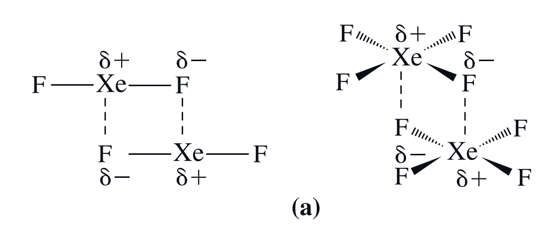
sadas en fuerzas de dispersión de London. Las tendencias de los puntos de fusión de los fluoruros de xenón indican que hay otras interacciones que considerar. Se ha sugerido que mientras las moléculas de XeF_2 y XeF_4 son no polares, los enlaces polares Xe—F interaccionan entre sí como se muestra en la Figura 22.2. Los mapas de potencial electrostático de la Figura 22.2 indican que los enlaces Xe—F en el XeF_2 son más polares que en el XeF_4; por tanto, las interacciones de los dipolos de enlace son más importantes en el XeF_2(s) que en el XeF_4(s). Estas interacciones ayudan a explicar, no solo porque los fluoruros de xenón tienen puntos de fusión altos, sino también porque el punto de fusión del XeF_2(s) es mayor que el del XeF_4(s).

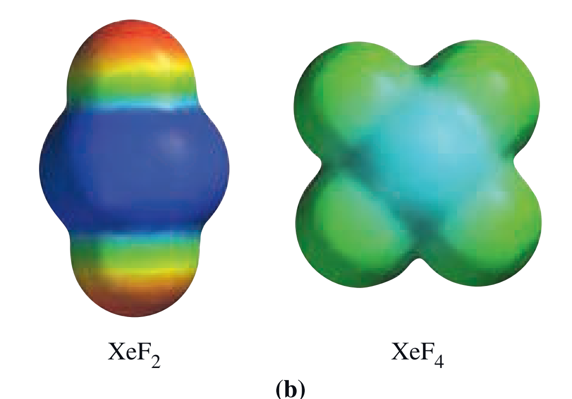
El xenón forma otros compuestos, en los que se une al cloro, oxígeno o nitrógeno. Algunos de estos compuestos son: $XeCl_2$, XeO_3, XeO_4, $XeOF_2$, XeO_2F_2 y $XeOF_4$. Sin embargo, muchos de estos compuestos deben prepararse por rutas indirectas. Por ejemplo, el XeO_3, se obtiene a partir del XeF_6 por medio de la siguiente reacción:

$$2\,XeF_6(s) + 3\,SiO_2(s) \longrightarrow 2\,XeO_3(s) + 3\,SiF_4(g)$$

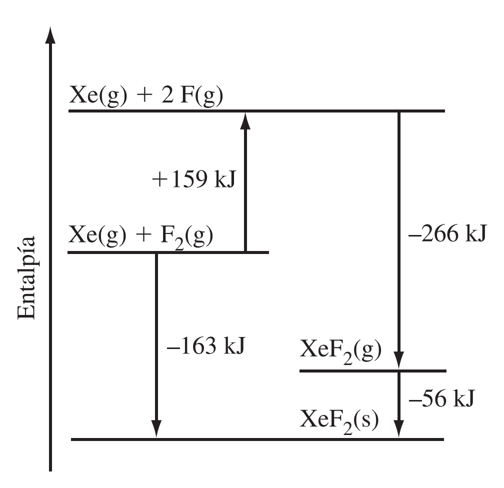
¿Por qué el Xe solo reacciona directamente con $F_2(g)$? Para responder esta pregunta hay que estudiar la siguiente síntesis:

$$Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(s)$$





◀ FIGURA 22.2
Interacciones y mapas de potencial electrostático del XeF_2 y XeF_4
(a) Posibles interacciones entre los dipolos de enlace en el XeF_2 y en el XeF_4; conducen a puntos de fusión relativamente altos. **(b)** Los mapas de potencial electrostático del XeF_2 y del XeF_4 muestran que el dipolo del enlace Xe — F es menor en el XeF_4 que en el XeF_2.



▲ FIGURA 22.3
Diagrama entálpico para la formación del $XeF_2(s)$

▶ La baja energía de enlace del enlace F—F se debe probablemente a las repulsiones entre los pares de electrones solitarios de los átomos de F. Las repulsiones son bastante fuertes porque el radio atómico del flúor es pequeño y los seis pares de electrones solitarios quedan muy próximos entre sí. La debilidad del enlace F—F contribuye a la reactividad del F_2.

El diagrama entálpico de la Figura 22.3 muestra que la reacción del Xe(g) y el $F_2(g)$ es exotérmica (y energéticamente favorable) porque la reacción consiste en la ruptura del enlace F—F que es relativamente débil (159 kJ mol^{-1}) y la formación de dos enlaces Xe—F, cada uno de los cuales es más fuerte que el enlace F—F. (En la síntesis de todos los fluoruros de xenón, a partir de Xe(g) y $F_2(g)$, el número de enlaces Xe—F formados es siempre dos veces el número de enlaces F—F rotos). Ninguno de los otros gases nobles reacciona directamente con el flúor porque la energía de enlace de los otros gases nobles con F no es suficiente para superar la energía necesaria para romper el enlace F—F. Por ejemplo, la energía del enlace Kr—F en el KrF_2 es solo de 50 kJ mol^{-1}.

Se puede hacer un estudio similar para entender por qué el xenón no reacciona directamente con el Cl_2 o el O_2 para formar cloruros y óxidos. Este análisis (*véase* el Ejercicio 109) indica que la energía de los enlaces Xe—Cl o Xe—O es demasiado pequeña para poder compensar la energía necesaria para romper los enlaces Cl—Cl o O═O. (Las energías de enlace del Cl_2 y O_2 son 243 kJ mol^{-1} y 498 kJ mol^{-1}, respectivamente.)

Todos los fluoruros de Xe reaccionan con agua para formar varios productos. Por ejemplo, en disolución acuosa, el hexafluoruro de xenón se hidroliza a tetrafluoruro óxido de xenón, $XeOF_4$, que después se hidroliza a trióxido de xenón. Las reacciones son las siguientes:

$$XeF_6(s) + H_2O(l) \longrightarrow XeOF_4(aq) + 2\,HF(aq)$$
$$XeOF_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(aq) + 4\,HF(aq)$$

Los fluoruros de Xe son buenos agentes fluorantes. El difluoruro de xenón se utiliza en ocasiones, en química orgánica para añadir átomos de flúor a compuestos carbonados. Una ventaja de usar el XeF_2 es que el subproducto, Xe(g), se separa fácilmente de los productos. Por ejemplo, se puede utilizar el XeF_2 para añadir átomos de flúor a ambos lados de un enlace doble carbono-carbono, como se muestra a continuación:

$$XeF_2(s) + CH_2{=}CH_2(g) \longrightarrow CH_2FCH_2F(g) + Xe(g)$$

Los fluoruros de Xe son también buenos agentes oxidantes y se pueden usar para oxidar fluoruros de otros elementos. En la reacción siguiente, se utiliza el XeF_4 para oxidar SF_4 a SF_6; el estado de oxidación del azufre pasa de +4 a +6.

$$XeF_4(s) + 2\,SF_4(g) \longrightarrow 2\,SF_6(g) + Xe(g)$$

22.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál será más estable, el XeF_2 o el $XeCl_2$? Explíquelo.

22.3 Grupo 17. Los halógenos

La palabra *halógeno* se introdujo en 1811 para describir la habilidad del cloro para formar compuestos iónicos con los metales. Se basa en las palabras griegas: *halos* y *gen* que significan «formador de sal». Posteriormente, el nombre abarcó al flúor, al bromo y al yodo. Mendeleev colocó a los halógenos en el grupo VII de su tabla periódica (Sección 9.1) que es actualmente el grupo 17 en la tabla de la IUPAC (Sección 2.6). Actualmente, el interés por los halógenos va mucho más allá de su capacidad para formar sales.

Propiedades

Los **halógenos** existen como moléculas diatómicas, representadas por X_2, donde X es un símbolo genérico de un átomo de halógeno. El que estos elementos se encuentren como moléculas diatómicas no polares justifica su puntos de fusión y ebullición relativamente bajos (Tabla 22.4). Como era de esperar, los puntos de fusión y ebullición aumentan desde el miembro más pequeño y más ligero del grupo, el flúor, hasta el más grande y pesado, el yodo. Por el contrario, la reactividad química hacia otros elementos y compuestos aumenta en sentido *opuesto*, siendo el más reactivo el flúor y el menos reactivo el yodo.

Todos los átomos de halógeno tienen afinidades electrónicas altas (*véase* la Tabla 22.4 y la Figura 9.11) y muestran gran tendencia a ganar electrones. Por consiguiente, los halógenos son bastante buenos agentes oxidantes.

Ya se ha mencionado que los elementos del segundo período tienen químicas diferentes a las del resto de sus respectivos grupos, debido a sus menores tamaños y a su incapacidad para expandir la capa de valencia. Sin embargo, en los halógenos, las diferencias entre el elemento del segundo período (flúor) y el resto de los miembros del grupo son menos importantes. Aún así, el flúor difiere del resto de los halógenos en varios aspectos. Por ejemplo, el átomo de flúor casi siempre forma un solo enlace covalente, mientras que los átomos de cloro, bromo o yodo, forman más de un enlace y pueden llegar a siete en algunos compuestos. Aunque todos los halógenos son bastante reactivos y se encuentran en la naturaleza solo formando compuestos, el flúor es considerablemente más reactivo que los demás. Reacciona directamente con casi todos los elementos, excepto el oxígeno, el nitrógeno y los gases nobles más ligeros, y forma compuestos incluso con los metales menos reactivos. Reacciona con casi todos los materiales, especialmente los compuestos orgánicos, para producir fluoruros. La reactividad del flúor se puede atribuir a la debilidad del enlace flúor – flúor en la molécula F_2, que surge de su pequeño tamaño y, como se ha men-

◀ En los ácidos perhalogénicos, HXO_4, donde X = Cl, Br o I, el átomo de halógeno forma siete enlaces, cuatro enlaces sigma y tres enlaces π. La estructura de Lewis del ácido perclórico se muestra a continuación.

:O:
‖
H—Ö—Cl═Ö
‖
:O:

TABLA 22.4 Elementos del grupo 17. Los halógenos

	Flúor (F)	Cloro (Cl)	Bromo (Br)	Yodo (I)
Estado físico a temperatura ambiente	Gas amarillo pálido	Gas verde-amarillento	Líquido rojo obscuro	Sólido negro violeta
Punto de fusión, °C	−220	−101	−7,2	114
Punto de ebullición, °C	−188	−35	58,8	184
Configuración electrónica	$[He]2s^22p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
Radio covalente, pm	71	99	114	133
Radio iónico (X^-), pm	133	181	196	220
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica, kJ mol^{-1}	−328,0	−349,0	−324,6	−295,2
Electronegatividad	4,0	3,0	2,8	2,5
Potencial estándar de electrodo, V ($X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,X^-$)	2,866	1,358	1,065	0,535

cionado en la sección anterior, de la repulsión entre los pares de electrones solitarios de los átomos de flúor.

El flúor difiere de los otros halógenos en que muestra mayor tendencia a formar enlaces iónicos con los metales. Quizás esto sea más evidente al estudiar los compuestos binarios formados por los halógenos y los metales del grupo 13. Los trifluoruros de Al, Ga e In son compuestos iónicos con energías de red altas y puntos de fusión muy altos (> 1000 °C), mientras que los tricloruros son compuestos volátiles con puntos de fusión mucho menores (< 600 °C). El enlace en $AlCl_3$, $GaCl_3$ y $InCl_3$, es mayoritariamente covalente, porque los iones cloruro son mucho mayores y mucho más polarizables que los iones fluoruro. Además, en estado sólido, los cloruros de los metales del grupo 13 forman dímeros, M_2Cl_6, mientras que los fluoruros de los metales del grupo 13 son redes iónicas formadas por iones M^{3+} y F^-.

RECUERDE
que los halógenos son extremadamente tóxicos.

Otra diferencia importante entre el flúor y los otros halógenos es que el flúor tiene la capacidad de estabilizar otros elementos en estados de oxidación muy altos. Por ejemplo, el flúor reacciona con azufre para dar SF_6, con azufre en el estado de oxidación +6, mientras que el cloro reacciona con azufre fundido para dar S_2Cl_2, con azufre en el estado de oxidación +1.

Gran parte de la química de reacciones de los halógenos implica reacciones de oxidación-reducción en disolución acuosa. En estas reacciones, los potenciales estándar de electrodo son las mejores guías de la reactividad de los halógenos. Entre las propiedades de los halógenos de la Tabla 22.4 están los potenciales para la semirreacción

$$X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2X^-(aq)$$

Según este potencial, el flúor es claramente el elemento más reactivo del grupo ($E°$ = 2,866 V). Es el elemento que muestra la mayor tendencia a ganar electrones y, por consiguiente, el que se reduce más fácilmente. Conocido este hecho, no es sorprendente que el flúor aparezca en forma natural solamente en combinación con otros elementos, y solamente como ion fluoruro, F^-. Aunque el cloro y el bromo pueden existir en varios estados de oxidación positivos, en sus compuestos naturales solo aparecen como iones cloruro y bromuro. Sin embargo, podemos encontrar en la naturaleza compuestos en los que el yodo está en un estado de oxidación positivo (como ion yodato IO_3^-, en el $NaIO_3$). En el caso del yodo, la tendencia del I_2 a reducirse a I^- no es especialmente grande ($E°$ = 0,535 V).

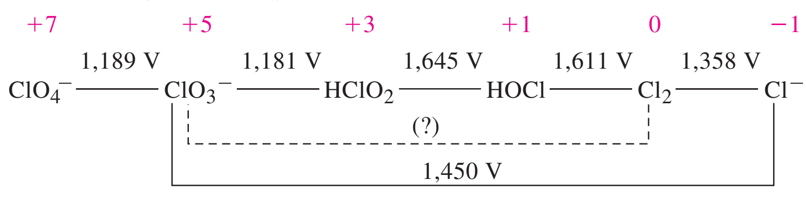
Diagramas de potenciales de electrodo

Para resumir las tendencias de reducción de los metales de los grupos principales y sus iones bastan uno, o a lo sumo, unos pocos valores de $E°$, que pueden incluirse fácilmente en tablas como las del Apéndice D. Sin embargo, la química de oxidación-reducción de algunos no metales es mucho más rica e implica un gran número de valores de $E°$. Los *diagramas de potenciales de electrodo* son especialmente útiles en estos casos porque permiten resumir datos de $E°$. En la Figura 22.4 se muestran diagramas parciales para el cloro. En estos diagramas, se conectan mediante una línea las especies inicial (situada a la izquierda, estado de oxidación más alto) y final (a la derecha, estado de oxidación más bajo) en una reducción y se indica sobre esta línea el correspondiente valor de $E°$. El Ejemplo 22.1 ilustra el método a seguir cuando se desea calcular el valor de $E°$ para una reducción que implica especies no conectadas por una línea.

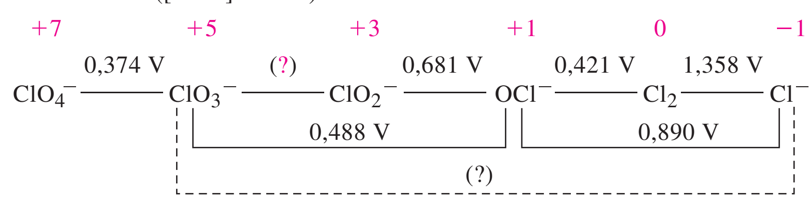
Obtención y aplicaciones de los halógenos

Aunque se conoce la existencia del flúor desde comienzos del siglo XIX, nadie había sido capaz de idear una reacción química para extraer el elemento de sus compuestos. Finalmente, en 1886, H. Moissan obtuvo $F_2(g)$ mediante una reacción de electrólisis. El método de Moissan, que todavía es el único método importante en la indus-

Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):



Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):



◀ FIGURA 22.4
Diagramas de potenciales estándar de electrodo para el cloro
Los números en rojo son los estados de oxidación del átomo de cloro. Los valores de $E°$ se escriben sobre las líneas que conectan la especie que se reduce, a la izquierda, y la especie reducida, a la derecha. Todos los reactivos y productos tienen actividad unidad. Los ácidos débiles $HClO_2$ y HOCl se forman en disolución ácida, gracias a la basicidad de los iones ClO_2^- y OCl^-.

EJEMPLO 22.1 Determinación del valor de $E°$ para una semirreacción a partir de un diagrama de potenciales de electrodo

Determine el valor de $E°$ para la reducción del ClO_3^- a ClO_2^- en medio básico, que está marcado con una interrogación en la Figura 22.4 .

Planteamiento

Una manera de plantear este problema es identificar la ruta que (1) convierte el ClO_3^- a ClO_2^- y (2) que utilice los valores de $E°$ conocidos. Una posible ruta sería convertir el ClO_3^- en ClO^-, para el cual $E° = 0{,}488$ V y después, convertir el ClO^- en ClO_2^-, para el cual $E° = -0{,}681$ V. (El valor de $E°$ para convertir el ClO_2^- en ClO^- se da como 0,681 V en la Figura 22.4. Para el proceso inverso, el valor de $E°$ tiene el signo opuesto.) Primero debemos escribir las ecuaciones ajustadas para $ClO_3^- \longrightarrow ClO^-$ y $ClO^- \longrightarrow ClO_2^-$ y después combinar las ecuaciones y los correspondientes potenciales para obtener el valor de $E°$ para la transformación deseada, $ClO^- \longrightarrow ClO_2^-$. Como el proceso deseado es un proceso de reducción (y no un proceso de oxidación-reducción) no podemos simplemente sumar o restar los valores de $E°$ para obtener el valor de $E°$ para el proceso deseado (*véase* la Sección 20.3). El procedimiento es convertir los valores dados de $E°$ en valores de $\Delta G°$, después combinar los valores de $\Delta G°$, para obtener el valor de $\Delta G°$ para el proceso deseado, y finalmente convertir este valor de $\Delta G°$ en un valor de $E°$.

Resolución

La Figura 22.4 identifica solamente las formas oxidada y reducida del cloro. Utilizando el método descrito en la Sección 5.5, se pueden obtener las siguientes ecuaciones ajustadas para la conversión de ClO_3^- en ClO^-, y para la de ClO^- en ClO_2^-:

$$ClO_3^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow OCl^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \quad E° = 0{,}488 \text{ V} \quad \Delta G° = -4F \times 0{,}488 \text{ V}$$
$$OCl^-(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ClO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \quad E° = -0{,}681 \text{ V} \quad \Delta G° = -2F \times (-0{,}681 \text{ V})$$

La ecuación global del proceso deseado es la suma de las dos ecuaciones anteriores, y el correspondiente valor de $\Delta G°$ es la suma de los dos valores de $\Delta G°$.

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_2^-(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad \Delta G° = -F\,(4 \times 0{,}488 - 2 \times 0{,}681) \text{ V}$$

El valor de $\Delta G°$ del proceso anterior se relaciona con el valor de $E°$ por medio de la ecuación: $\Delta G° = -2FE°$, por lo que el valor de $E°$ se calcula como sigue:

$$E° = \frac{F[(2 \times 0{,}681) - (4 \times 0{,}488)] \text{ V}}{-2F} = 0{,}295 \text{ V}$$

Conclusión

Cuando se suman semiecuaciones para dar otra semiecuación, debemos sumar valores de $\Delta G°$ y no valores de $E°$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Determine el valor de $E°$ correspondiente a la línea de trazos de la Figura 22.4 que une el ClO_3^- y el Cl^- en medio básico.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Determine el valor de $E°$ correspondiente a la línea de trazos de la Figura 22.4 que une el ClO_3^- y el Cl_2 en medio ácido.

► El ion hidrógeno difluoruro del KHF_2 tiene un enlace de hidrógeno fuerte, con un H^+ intermedio entre los dos iones F^-, $[F—H—F]^-$.

tria, implica la electrólisis de HF disuelto en KHF_2 fundido, La ecuación química de la reacción es:

$$2\,HF \xrightarrow[\text{KF}\cdot 2\,\text{HF(l)}]{\text{electrólisis}} H_2(g) + F_2(g) \qquad \textbf{(22.1)}$$

Las correspondientes semirreacciones son las siguientes:

$$\textit{Ánodo:} \qquad 2\,F^- \longrightarrow F_2(g) + 2\,\mathbf{e}^-$$
$$\textit{Cátodo:} \qquad 2\,H^+ + 2\,\mathbf{e}^- \longrightarrow H_2(g)$$

▲ **Formaciones de sal en el Mar Muerto**
Las grandes concentraciones de sal del Mar Muerto hacen que sea una buena fuente de bromo y otros productos químicos.

Moissan también desarrolló el horno eléctrico y por estos logros recibió el premio Nobel de química en 1906. Sin embargo, permanecía el reto de obtener flúor mediante una reacción química. En 1986, un siglo después de que Moissan aislase el flúor, se anunció la síntesis química del flúor (*véase* el Ejercicio 14).

Aunque el cloro puede obtenerse mediante reacciones químicas, la electrólisis de NaCl(aq) es el método industrial habitual, como ya se ha comentado (*véase* la Sección 20.8). La reacción de electrólisis es

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad \textbf{(22.2)}$$

El bromo puede extraerse del agua del mar, donde se encuentra en concentraciones de aproximadamente 70 ppm como Br^-, o de disoluciones salinas en tierra firme, donde también se encuentra. El agua del Mar Muerto, mostrada al margen, es una buena fuente bromo. Se ajusta el pH del agua del mar o de la disolución salina a 3,5 y se trata con $Cl_{2}(g)$, que oxida el Br^- a Br_2 según la reacción de desplazamiento

$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}293\text{ V} \qquad \textbf{(22.3)}$$

▲ **Prueba del Br^-(aq)**
La reacción (22.3) se utiliza en el laboratorio como prueba cualitativa. El Br_2 liberado se extrae de la fase acuosa superior a la fase inferior, en este caso el disolvente orgánico cloroformo, $CHCl_3$.

El Br_2 liberado se separa del agua del mar mediante una corriente de aire o de la disolución salina o salmuera mediante vapor de agua. Esto proporciona un vapor con bromo diluido que puede concentrarse por varios métodos. La reacción anterior es el fundamento de la prueba para detectar la presencia de Br^-, como se describe al margen.

Algunas plantas marinas como las algas absorben y concentran I^- de forma selectiva en presencia de Cl^- y Br^-. El yodo se obtiene de estas plantas en cantidades pequeñas. En los Estados Unidos, el I_2 se obtiene de las salmueras terrestres mediante un proceso similar al de la producción de Br_2. Otra fuente natural abundante de yodo es el $NaIO_3$, del que hay grandes depósitos en Chile. Como el estado de oxidación del yodo debe reducirse de +5 en el IO_3^- a 0 en el I_2, es necesario un agente reductor para la transformación de IO_3^- a I_2. Con este fin se utilizan disoluciones acuosas del hidrógeno sulfito de sodio (bisulfito), en la primera parte de un procedimiento de dos etapas, seguido por la reacción de I^- con más IO_3^- para producir I_2. Las ecuaciones iónicas netas de estas ecuaciones son las siguientes:

$$IO_3^-(aq) + 3\,HSO_3^-(aq) \longrightarrow I^-(aq) + 3\,SO_4^{2-}(aq) + 3\,H^+(aq) \qquad \textbf{(22.4)}$$

$$5\,I^-(aq) + IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 3\,H_2O(l) \qquad \textbf{(22.5)}$$

Los halógenos forman una gran variedad de compuestos útiles, que se obtienen a partir de ellos. Todos los halógenos se utilizan para preparar compuestos orgánicos halogenados. Por ejemplo, el flúor elemental se utiliza para producir compuestos tales como politetrafluoretileno, que es el plástico denominado teflón. El flúor ha sido utilizado para obtener los refrigerantes clorofluorocarbonos (CFC), pero la producción de CFC está prohibida por tratados internacionales en la mayor parte de los países, con el fin de reducir al mínimo el daño causado en la capa de ozono estratosférico por estos compuestos (*véase* el Atención a … del Capítulo 22 en la página www.masteringchemistry.com). Ahora el flúor se utiliza para obtener los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), que son compuestos alternativos a los CFC, mucho más respetuosos con el medio ambiente. Los compuestos orgánicos con flúor tienden a ser inertes químicamente, y esta inercia los hace útiles como componentes en entornos químicos difíciles. El flúor es un elemento clave en muchos compuestos inorgánicos útiles. Algunos de estos compuestos y sus aplicaciones se indican en la Tabla 22.5.

TABLA 22.5 Compuestos inorgánicos importantes del flúor

Compuesto	Aplicaciones
Na_3AlF_6	Obtención de aluminio
BF_3	Catalizador
CaF_2	Componentes ópticos, obtención de HF, fundente metalúrgico
ClF_3	Fluoración, reprocesado de combustibles nucleares
HF	Obtención de F_2, AlF_3, Na_3AlF_6 y fluorocarbonos
LiF	Obtención de cerámica, soldadura
NaF	Fluoración de aguas, profilaxis dental, insecticida
SF_6	Gas aislante en dispositivos eléctricos de alto voltaje
SnF_2	Preparación de pasta de dientes
UF_6	Obtención de combustible de uranio para reactores nucleares

El cloro elemental aparece en octavo lugar entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos, con una producción anual de aproximadamente 13 millones de toneladas. Tiene tres aplicaciones comerciales importantes: (1) la obtención de compuestos orgánicos clorados (alrededor del 70 por ciento), incluyendo el dicloruro de etileno, CH_2ClCH_2Cl, y el cloruro de vinilo, $CH_2{=}CHCl$ (monómero del cloruro de polivinilo o PVC); (2) como blanqueador en las industrias textiles y del papel y para el tratamiento del agua de piscinas, agua potable y residual (alrededor del 20 por ciento); (3) la obtención de compuestos inorgánicos conteniendo cloro (alrededor del 10 por ciento).

◀ La principal fuente industrial del HCl es la cloración de compuestos orgánicos, por ejemplo, el HCl se obtiene como subproducto en la cloración del metano:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

El bromo se utiliza para obtener compuestos orgánicos bromados. Algunos de ellos se emplean como ignífugos y pesticidas. Otros se utilizan mucho como tintes y fármacos. Un compuesto inorgánico importante del bromo es el AgBr, la principal sustancia sensible a la luz utilizada en las películas fotográficas.

El yodo tiene menos importancia comercial que el cloro, aunque el yodo y sus compuestos tienen aplicaciones como catalizadores, antisépticos y germicidas, y en la obtención de fármacos y de emulsiones fotográficas (como IAg).

Haluros de hidrógeno

Los haluros de hidrógeno han aparecido de vez en cuando en el texto. En disolución acuosa se les denomina *hidrácidos*. Con la excepción del HF, los hidrácidos son todos ácidos fuertes en agua. La explicación de la debilidad del ácido HF(aq) se dió en la Sección 16.8.

Una propiedad muy conocida del HF es su capacidad de grabar (y finalmente disolver) el vidrio (*véase* la imagen al margen). Esta reacción es similar a la reacción entre el HF y la sílice, SiO_2.

$$SiO_2(s) + 4\,HF(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SiF_4(g) \qquad \textbf{(22.6)}$$

▲ Cristal grabado con ácido fluorhídrico.

Debido a esta reacción, el HF debe almacenarse en recipientes especiales recubiertos de teflón o polietileno.

El fluoruro de hidrógeno se obtiene normalmente mediante un método visto en la Sección 21.2. Cuando una sal haluro (como la fluorita, CaF_2) se calienta con un ácido *no volátil* como el SO_4H_2(aq) concentrado, se obtienen una sal sulfato y el haluro de hidrógeno volátil.

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq\ conc) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4(s) + 2\,HF(g) \qquad \textbf{(22.7)}$$

Este método también sirve para obtener HCl(g), pero no sirve para obtener HBr(g) y HI(g). El motivo es que el H_2SO_4(aq) concentrado es un agente oxidante suficientemente bueno para oxidar el Br^- a Br_2 y el I^- a I_2. Por ejemplo, la reacción del NaBr(s) y el H_2SO_4(aq) concentrado conduce a Br_2 (g) y no HBr(g).

$$2\,NaBr(s) + 2\,H_2SO_4(aq\ conc) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + 2\,H_2O(l) + Br_2(g) + SO_2(g) \qquad \textbf{(22.8)}$$

TABLA 22.6 Energía Gibbs de formación de los haluros de hidrógeno a 298 K

	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}
HF(g)	−273,2
HCl(g)	−95,30
HBr(g)	−53,45
HI(g)	+1,70

Podemos resolver el problema utilizando un ácido no volátil y *no oxidante* como el ácido fosfórico, H_3PO_4. Además todos los haluros de hidrógeno pueden formarse por combinación directa de los elementos.

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g) \tag{22.9}$$

Sin embargo, la reacción entre el $H_2(g)$ y el $F_2(g)$ es muy rápida, llegando a ser explosiva en ciertas condiciones. La reacción entre $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ también es rápida (explosiva) en presencia de la luz (iniciada fotoquímicamente), aunque en la industria se produce algo de HCl de esta manera. La reacción entre $H_2(g)$ y el $Br_2(g)$ o $I_2(g)$ tiene lugar más lentamente siendo necesario un catalizador.

En la Tabla 22.6 vemos que las energías Gibbs de formación estándar del HF(g), HCl(g) y HBr(g) son grandes y negativas, indicando que para estas sustancias la reacción (22.9) tiene lugar por completo. Por otra parte, para el HI(g), $\Delta_f G°$ tiene un valor pequeño y positivo. Esto indica que incluso a temperatura ambiente el HI(g) debería disociarse algo en sus elementos. Sin embargo, debido a una energía de activación alta, la reacción de disociación tiene lugar muy lentamente en ausencia de un catalizador, resultando que el HI(g) es estable a temperatura ambiente.

EJEMPLO 22.2 Determinación de K_p para una reacción de disociación a partir de las energías Gibbs de formación

¿Cuál es el valor de K_p para la disociación de HI(g) en sus elementos a 298 K?

Planteamiento

La disociación de HI(g) en sus elementos es la reacción inversa de la de formación y $\Delta G°$ para la disociación tiene un valor opuesto al de $\Delta_f G°$ para el HI(g) dado en la Tabla 22.6. El valor de K para la reacción de disociación se puede calcular con la ecuación, $\Delta G° = -RT \ln K$.

Resolución

La reacción de disociación y el valor de $\Delta G°$ son:

$$HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s) \qquad \Delta G° = -1{,}70\ \text{kJ} \tag{22.10}$$

Ahora se puede utilizar la relación, $\Delta G° = -RT \ln K$.

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-(-1{,}70 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1})}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 0{,}686$$

$$K_p = e^{0{,}686} = 1{,}99$$

Conclusión

El valor de K es razonable, solo un poco mayor que la unidad porque $\Delta G°$ para la reacción de disociación es solo un poco menor que cero. Cuando $\Delta G° = 0$, el valor de K es igual a 1. Cuando $\Delta G°$ es un número pequeño y negativo, la reacción directa está ligeramente favorecida y K es un poco mayor que la unidad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el valor de K_p para la disociación de HF(g) en sus elementos a 298 K? Utilice los datos de la Tabla 22.6.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Utilice los datos de la Tabla 22.6 para determinar K_p y el porcentaje de disociación de HCl(g) en sus elementos a 298 K.

Oxoácidos y oxoaniones de los halógenos

El flúor, el elemento más electronegativo, adopta en sus compuestos el estado de oxidación −1. Los otros halógenos pueden tener varios estados de oxidación positivos (+1, +3, +5 y +7), cuando se unen a elementos más electronegativos como el oxígeno. Esta variedad de estados de oxidación ya ilustrada por los diagramas de potenciales de electrodo del cloro (Figura 22.4), también se pone de manifiesto en los oxoácidos de la Tabla 22.7.

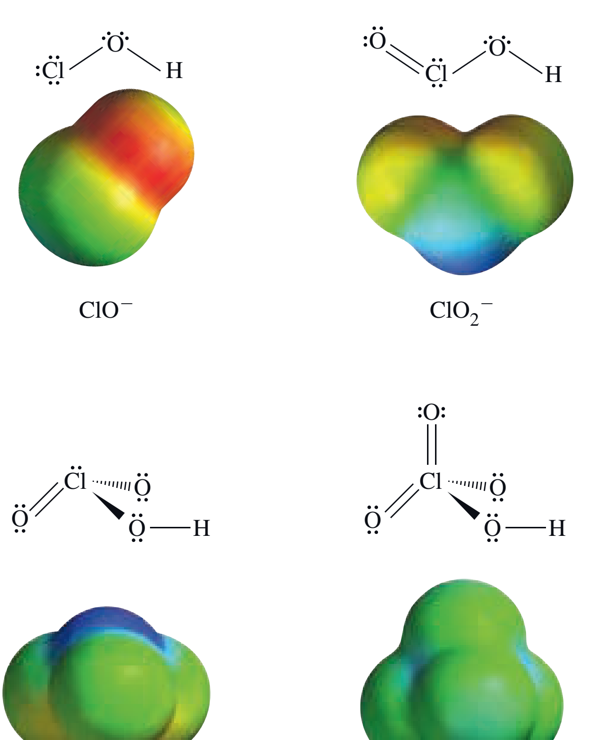
TABLA 22.7 Oxoácidos de los halógenos[a]

Estado de oxidación del halógeno	Cloro	Bromo	Iodo
+1	$HOCl$	$HOBr$	HOI
+3	$HClO_2$	—	—
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4; H_5IO_6

[a] En todos estos ácidos los átomos de H están unidos a átomos de O, y no al átomo central de halógeno, como se muestra para HOCl, HOBr y HOI. Para los otros ácidos serían representaciones más precisas HOClO (en vez de $HClO_2$), $HOClO_2$ (en vez de $HClO_3$) y así sucesivamente.

Las estructuras de alguno de estos oxoácidos se muestran en la Figura 22.5. El cloro forma una serie completa de oxoácidos en todos estos estados de oxidación, pero el bromo y el yodo no lo hacen. Solo se han aislado en forma pura unos pocos oxoácidos ($HClO_4$, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6); el resto solo son estables en disolución acuosa.

Las formas de los oxoácidos (y los correspondientes oxoaniones) se basan en la ordenación tetraédrica de los pares de electrones alrededor del átomo de cloro. Las estructuras de los ácidos y los mapas de potencial electrostático de los aniones se muestran en la Figura 22.5. Hay dos cosas que resaltar en esta figura. Primero, en las estructuras del $HClO_3$ y del $HClO_4$, los enlaces dibujados con un doble guión, son enlaces dobles. Los dobles enlaces cloro-oxígeno con distancia de enlace de 141 pm, son mucho más cortos que los enlaces simples Cl—O, cuya distancia es 164 pm. Segundo, los mapas de potencial electrostático indican que a medida que aumenta el número de átomos de oxígeno, la carga negativa del anión se va deslocalizando progresivamente. En el OCl^-, el átomo de oxígeno se muestra rojo, es decir con la carga negativa localizada sobre el átomo de oxígeno. En los otros aniones, los oxígenos aparecen en amarillo o verde, indicando que son mucho menos negativos. (*Véase* la Figura 10.5 para ver el esquema de colores uti-



◀ FIGURA 22.5
Forma geométrica de los oxoácidos de cloro y mapas de potencial electrostático de sus aniones
En las estructuras del $HClO_3$ y $HClO_4$, las cuñas discontinuas representan enlaces dobles dirigidos hacia atrás del plano de la página, alejándose del lector.

lizados en los mapas de potencial electrostático.) En general, cuanto más deslocalizada está la carga, más estable es el anión en disolución acuosa y más débil es como base de Brønsted-Lowry. Como el anión que tiene la carga más deslocalizada es el ClO_4^-, podemos concluir que el ClO_4^- es la base más débil y el $HClO_4$, su ácido conjugado, es el ácido más fuerte.

▶ Nunca deben mezclarse la lejía con amoníaco. Puede dar lugar a la formación de gas cloro que es tóxico.

Un agente oxidante que se puede preparar fácilmente para ser utilizado en el laboratorio es una disolución acuosa de cloro («agua de cloro»), pero esta disolución tiene algo más que Cl_2. El $Cl_2(aq)$ se dismuta en $HOCl(aq)$ y $HCl(aq)$.

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Reducción:} & Cl_2(g) + 2\,e^- & \longrightarrow & 2\,Cl^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) & \longrightarrow & 2\,HOCl(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Cl_2(g) + H_2O(l) & \longrightarrow & HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \end{array} \qquad \textbf{(22.11)}$$

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{HOCl/Cl_2} = 1{,}358\text{ V} - 1{,}611\text{ V} = -0{,}253\text{ V}$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = 48{,}8\text{ kJ}$$

RECUERDE

que E_{Cl_2/Cl^-} es independiente del pH, pero E_{HOCl/Cl_2} y E_{OCl^-/Cl_2} no lo son. Estos potenciales disminuyen cuando el pH aumenta, haciendo que aumente E_{cel} y que ΔG sea menos positivo, llegando a hacerse negativo. Según el principio de Le Châtelier, cuanto menor sea $[H^+]$ (mayor $[OH^-]$), más favorecida está la reacción de dismutación.

Aunque la dismutación del Cl_2 no se produce espontáneamente en agua cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar, la reacción sí tiene lugar con cierta extensión en disoluciones que no sean muy ácidas, como indican los valores de E° y ΔG° .

Por el contrario la dismutación es espontánea en condiciones estándar en disolución básica, porque ΔG° para la reacción es negativa, como se demuestra a continuación.

$$\begin{array}{lrcl} \textit{Reducción:} & Cl_2(g) + 2\,e^- & \longrightarrow & 2\,Cl^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Cl_2(g) + 4\,OH^-(aq) & \longrightarrow & 2\,OCl^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) & \longrightarrow & OCl^-(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l) \end{array} \qquad \textbf{(22.12)}$$

$$E^\circ = E^\circ_{Cl_2/Cl^-} - E^\circ_{OCl/Cl_2} = 1{,}358\text{ V} - 0{,}421\text{ V} = 0{,}937\text{ V}$$
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -181\text{ kJ}$$

El $HOCl(aq)$ es un germicida eficaz utilizado en la purificación del agua y en el tratamiento del agua de las piscinas. Las disoluciones acuosas de las sales *hipoclorito*, especiamente el $NaOCl(aq)$, se utilizan como blanqueadores domésticos. La acción blanqueadora del $NaOCl(aq)$ se ilustra al margen. La reacción 22.12 se utiliza para hacer lejías domésticas sólidas tales como el $Ca(OCl)Cl$, que es una mezcla de sales que contienen iones OCl^- y Cl^-. El $Ca(OCl)Cl$ se obtiene en disolución acuosa, mediante la reacción del $Ca(OH)_2(aq)$ y Cl_2.

▲ **Blanqueo con el ion hipoclorito** Las dos tiras de tela están muy manchadas con salsa de tomate. El agua pura (izquierda) no es capaz de eliminar las manchas. El NaOCl (derecha) blanquea (oxida) rápidamente los componentes coloreados de la salsa dando productos incoloros.

$$Ca(OH)_2(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Ca(OCl)Cl(aq) + H_2O(l)$$

El $Ca(OCl)Cl$ sólido se obtiene cuando se evapora el agua.

22.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Existen oxoácidos de flúor?

El hipotético oxoácido del flúor, HFO_2 (HOFO), tendría una carga formal *positiva* sobre el átomo central de F.

$$\overset{\ominus}{:\ddot{O}}-\overset{\oplus}{\ddot{F}}-\ddot{O}-H$$

Esto no es esperable para el flúor, el elemento más electronegativo. Los hipotéticos oxoácidos con más átomos de O tendrían incluso mayores cargas formales positivas sobre el átomo F. El flúor sí forma HOF, un oxoácido sin cargas formales, $H-\ddot{O}-\ddot{F}:$, pero el HOF solo existe en los estados sólido y líquido. En agua, el HOF se descompone en HF, H_2O_2 y O_2.

El dióxido de cloro, ClO_2, es un blanqueador importante de papeles y fibras. Si se reduce en disolución acuosa con el ion peróxido, se obtienen sales *clorito*.

$$2\,ClO_2(g) + O_2^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,ClO_2^-(aq) + O_2(g) \quad \textbf{(22.13)}$$

El clorito de sodio se utiliza como agente blanqueador de tejidos.

Las sales *clorato*, que contienen el ion ClO_3^-, se forman cuando el $Cl_2(g)$ se dismuta en disoluciones alcalinas calientes. [Los hipocloritos se forman en disoluciones alcalinas frias (recuerde la reacción 22.12).]

$$3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l) \quad \textbf{(22.14)}$$

Los cloratos son buenos agentes oxidantes. Además los cloratos sólidos se descomponen para producir oxígeno gas, siendo útiles en cerillas y fuegos artificiales. Un método sencillo de obtener $O_2(g)$ en el laboratorio consiste en calentar $KClO_3(s)$ en presencia de $MnO_2(s)$, un catalizador.

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \quad \textbf{(22.15)}$$

En las naves espaciales y submarinos se utiliza una reacción similar como fuente de emergencia de oxígeno.

Las sales *perclorato* se obtienen principalmente sometiendo a electrólisis disoluciones de clorato. El ClO_3^- se oxida en un ánodo de Pt según la semirreacción:

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow ClO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \qquad E° = -1{,}189\ V \quad \textbf{(22.16)}$$

Los percloratos son relativamente estables comparados con las otras sales de oxoácidos. Por ejemplo, no se dismutan, porque el cloro no puede tener un estado de oxidación más alto que +7. Sin embargo, a temperatura elevada o en presencia de un compuesto fácilmente oxidable, las sales perclorato pueden reaccionar de forma explosiva, así que se recomienda tener cuidado al utilizarlas. Las mezclas de perclorato de amonio y aluminio en polvo se utilizan como propulsores sólidos en algunos cohetes, como los utilizados en el transbordador espacial. El perclorato de amonio es especialmente peligroso de manejar porque el agente oxidante ClO_4^- puede actuar sobre NH_4^+, el agente reductor, ocurriendo una reacción explosiva.

◀ En el año 1988 hubo una explosión de perclorato de amonio muy destructiva en una planta de combustible para cohetes de Henderson, Nevada.

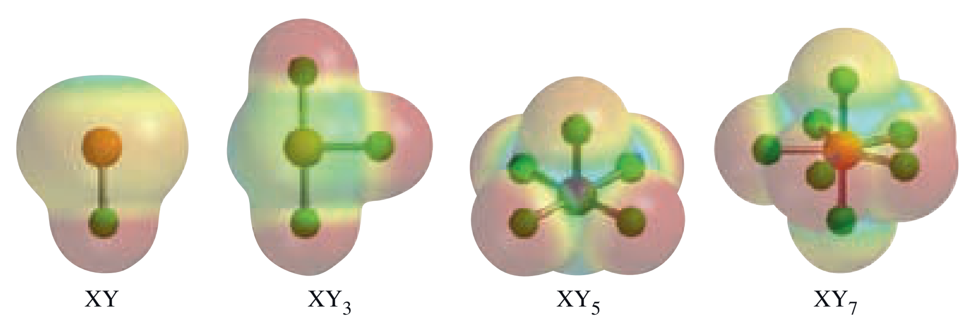
Compuestos interhalogenados

Los compuestos **interhalogenados** contienen dos halógenos diferentes. La fórmula general de los interhalogenados es XY, XY_3, XY_5 o XY_7, donde X e Y representan dos halógenos distintos. La Tabla 22.8 muestra los compuestos más frecuentes de este tipo. Las estructuras moleculares de los compuestos interhalogenados se caracterizan por tener como átomo central el halógeno más grande y menos electronegativo y como átomos terminales los átomos de halógeno más pequeños. Las formas moleculares de estos compuestos concuerdan bastante bien con las predicciones de la teoría RPECV. La Figura 22.6 muestra las estructuras para IF_x ($x = 1, 3, 5, 7$), incluyendo una que no había aparecido previamente. En el IF_7 hay *siete* pares de electrones distribuidos en torno al átomo I central según una bipirámide pentagonal.

TABLA 22.8 Compuestos interhalogenados

XY	XY_3	XY_5	XY_7
$ClF(g)$[a]	$ClF_3(g)$	$ClF_5(g)$	
$BrF(g)$	$BrF_3(l)$	$BrF_5(l)$	
$BrCl(g)$	$IF_3(s)$	$IF_5(l)$	$IF_7(g)$
$ICl(s)$	$ICl_3(s)$		
$IBr(s)$			

[a] Los estados de la materia se dan a 25 °C y 1 atm, excepto el IF_3 que se descompone a –28 °C.



▲ FIGURA 22.6
Estructuras y mapas de potencial electrostático de los compuestos interhalogenados de yodo y flúor

La mayor parte de los compuestos interhalogenados son muy reactivos. Por ejemplo, el ClF_3 y el BrF_3 reaccionan de forma explosiva con el agua, los materiales orgánicos y algunos inorgánicos. Estos dos fluoruros se utilizan para obtener compuestos fluorados, como el ClF_3 que se utiliza para convertir el U(s) en UF_6(g), utilizado en la separación de los isótopos de uranio por difusión gaseosa.

$$\text{U(s)} + 3\,\text{ClF}_3\text{(g)} \longrightarrow \text{UF}_6\text{(l)} + 3\,\text{ClF(g)}$$

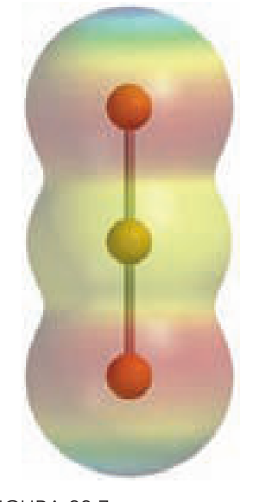
El ICl se utiliza en química orgánica para obtener compuestos yodados.

Iones polihaluro

El ion triyoduro, I_3^-, pertenece a un grupo de especies denominadas **iones polihaluro** que se obtienen cuando reaccionan un ion haluro y una molécula de halógeno. En esta reacción el ion haluro actúa como una *base de Lewis* (dador de pares de electrones) y la molécula de halógeno es un *ácido de Lewis* (aceptor de pares de electrones).

$$:\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}: + :\ddot{\underset{..}{I}}:^- \longrightarrow \left[:\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}:\right]^- \qquad \textbf{(22.17)}$$

La estructura del ion I_3^- se muestra en la Figura 22.7. Las disoluciones de yodo utilizadas como antisépticos suelen tener ion triyoduro. Estas disoluciones se utilizan mucho en química analítica.



▲ FIGURA 22.7
Estructura del ion I_3^-
Observe que en el mapa de potencial electrostático para el I_3^-, los tres pares solitarios del átomo central de yodo producen una distribución de carga neutra en este átomo, y no la carga negativa que sugieren las cargas formales.

22.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Esperaría que los iones ICl_2^+ y ICl_2^- tengan la misma geometría? Explíquelo.

22.3 Grupo 16. La familia del oxígeno

El oxígeno y el azufre tienen un comportamiento claramente no metálico, pero en la parte inferior del grupo 16 empiezan a aparecer algunas propiedades metálicas en los elementos más pesados.

Propiedades

Basándonos solo en la configuración electrónica, es de esperar que el oxígeno y el azufre sean parecidos. Ambos elementos forman compuestos iónicos con metales activos y compuestos covalentes similares como el H_2S y H_2O, CS_2 y CO_2, SCl_2 y ClO_2.

Aún así, existen diferencias importantes entre los compuestos de oxígeno y azufre. Por ejemplo, el H_2O tiene un punto de ebullición muy alto (100 °C) para ser un compuesto de masa molecular tan baja (18 u), mientras que el punto de ebullición de H_2S (masa molecular, 34 u) es mucho más bajo (−61 °C). Este distinto comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta el gran predominio de los enlaces de hidróge-

TABLA 22.9 Comparación de las propiedades del oxígeno y azufre

Oxígeno	Azufre
$O_2(g)$ a 298 K y 1 atm.	$S_8(s)$ a 298 K y 1 atm.
Dos formas alotrópicas, $O_2(g)$ y $O_3(g)$.	Dos formas sólidas cristalinas y muchas especies moleculares distintas en estados líquido y gaseoso.
Estados de oxidación más importantes: −2, −1, 0 ($-\frac{1}{2}$ en O_2^-).	Estados de oxidación posibles: desde −2 hasta +6.
$O_2(g)$ y $O_3(g)$ son muy buenos agentes oxidantes.	El $S_8(s)$ es un mal agente oxidante.
Forma óxidos con los metales, en su mayor parte de carácter iónico.	Forma sulfuros iónicos con los metales más activos, pero muchos sulfuros metálicos tienen carácter parcialmente covalente.
El O^{2-} se hidroliza completamente en agua produciendo OH^-.	El S^{2-} se hidroliza mucho en agua produciendo HS^- (y OH^-).
El O no suele ser el átomo central de una estructura y nunca puede tener más de cuatro átomos enlazados a él. Lo más frecuente son dos (como en H_2O) o tres (como en H_3O^+).	El S es el átomo central en muchas estructuras. Puede tener hasta seis pares de electrones a su alrededor (como en SO_3, SO_4^{2-}, SF_6).
Puede formar solamente cadenas de dos y tres átomos, como en el H_2O_2 y el O_3. Los compuestos con enlaces O—O se descomponen fácilmente.	Puede formar moléculas con cadenas de hasta seis átomos de S en compuestos tales como H_2S_n, Na_2S_n, $H_2S_nO_6$.
Forma el óxido CO_2, que reacciona con NaOH(aq) para dar $Na_2CO_3(aq)$.	Forma el sulfuro CS_2, que reacciona con NaOH(aq) para dar $Na_2CS_3(aq)$ y $Na_2CO_3(aq)$.
Forma con el hidrógeno el compuesto H_2O, que: es un líquido a 298 K y 1 atm; está unido por enlaces de hidrógeno; tiene un momento dipolar grande; es un disolvente excelente de los sólidos iónicos; forma hidratos y complejos; es difícil de oxidar.	Con el hidrógeno forma el compuesto H_2S, que: es un gas (tóxico) a 298 K y 1 atm; no está unido por enlaces de hidrógeno; tiene un momento dipolar pequeño; es un mal disolvente; no forma complejos; se oxida fácilmente.

no en el H_2O y no en el H_2S (*véase* la Sección 12.1). En la Tabla 22.9 se comparan varias propiedades del azufre y el oxígeno. En general, las diferencias pueden atribuirse a las siguientes características del átomo de oxígeno: (1) pequeño tamaño, (2) electronegatividad alta y (3) incapacidad para formar octetos expandidos en las estructuras de Lewis.

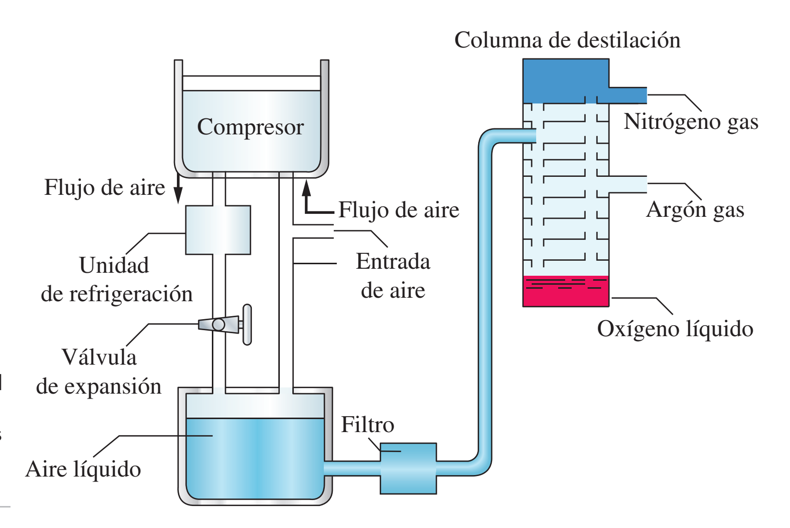
Como se indica en la Tabla 22.9, los principales estados de oxidación del oxígeno son −2, −1 y 0. Por otra parte, el azufre puede tener estados de oxidación desde −2 hasta +6, incluyendo varios estados de oxidación «mixtos», como +2,5 en el ion tetrationato, $S_4O_6^{2-}$.

Abundancia, producción y aplicaciones

Oxígeno El oxígeno es el elemento más abundante de la corteza terrestre, constituyendo el 45 por ciento en masa. También es el más abundante en el mar, del que supone el 90 por ciento en masa. En la atmósfera es el segundo elemento en importancia, después del nitrógeno, con un 23,15 por ciento en masa o un 21,04 por ciento en volumen. Aunque se obtiene por descomposición de compuestos oxigenados y por la electrólisis del agua, la principal fuente de obtención de oxígeno es la destilación fraccionada del aire líquido, que también produce nitrógeno, argón y otros gases nobles. Este proceso, que se describe en la Figura 22.8, consta solamente de cambios físicos.

El oxígeno es uno de los principales productos químicos manufacturados anualmente en los Estados Unidos. La aplicaciones del gas oxígeno se resumen en la Tabla 22.10. Por ser un producto comercial, el O_2 no suele prepararse en el laboratorio. En un submarino, una nave espacial o en un aparato de respiración de emergencia, es necesario generar pequeñas cantidades de oxígeno a partir de sólidos. La reacción del *superóxido* de potasio con CO_2 funciona bien para este propósito porque el KO_2 elimina el CO_2 y se libera O_2, como se muestra a continuación:

$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$



▶ FIGURA 22.8
Representación simplificada de la destilación fraccionada del aire líquido
El aire limpio entra en el compresor y se enfría con la refrigeración. El aire frio se expande a través de una válvula y se enfría todavía más, suficiente para licuarlo. El aire líquido se filtra para eliminar el CO_2 e hidrocarburos sólidos y se destila. El aire líquido entra por la parte superior de la columna, donde el nitrógeno, el componente más volátil (punto de ebullición más bajo), pasa a gas. En el centro de la columna se elimina el argón gaseoso. El oxígeno líquido, el componente menos volátil se recoge en el fondo. Los puntos de ebullición normales del nitrógeno, argón y oxígeno son: 77,4; 87,5 y 90,2 K, respectivamente.

TABLA 22.10 Aplicaciones del gas oxígeno
Manufactura del hierro y el acero
Manufactura y fabricación de otros metales (cortado y soldadura)
Manufactura de productos químicos y otros procesos de oxidación
Tratamiento de aguas
Oxidante del combustible para cohetes
Aplicaciones medicinales
Refino de petróleo

22.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

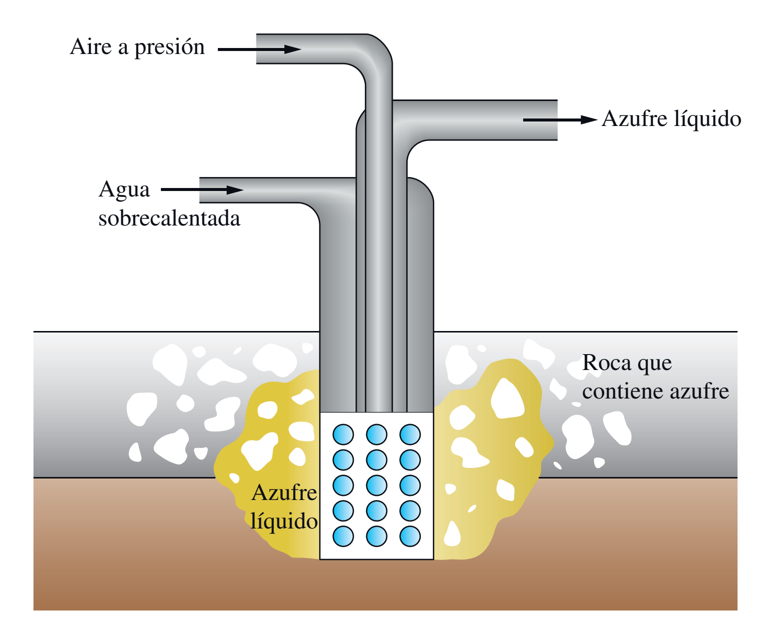
¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas diluidas se puede utilizar para obtener oxígeno e hidrógenos gaseosos, simultáneamente, a través de una electrólisis con electrodos de platino: H_2SO_4(aq), $CuSO_4$(aq), NaOH(aq), KNO_3(aq) y NaI(aq)? Explíquelo.

Azufre El azufre es el decimosexto elemento por su abundancia en la corteza terrestre, constituye el 0,0384 por ciento de su masa. El azufre se presenta como azufre elemental, en minerales de sulfato y sulfuro, en el H_2S(g) del gas natural y en los compuestos organosulfurados del petróleo y carbón. En los estados norteamericanos de Tejas y Louisiana hay grandes depósitos de azufre elemental, algunos de ellos en la costa. Este azufre se obtiene mediante un procedimiento especial, conocido como **proceso Frasch** (Figura 22.9). Se inyecta agua sobrecalentada (a aproximadamente 160 °C y 16 atm) en la roca subterránea que contiene azufre a través del tubo exterior de una sonda formada por tres tubos concéntricos. El azufre se funde y se forma una bolsa líquida. Se inyecta aire comprimido (a 20-25 atm) por el tubo más interno y la mezcla líquida azufre-agua asciende por el tubo intermedio. La evaporación de agua de la mezcla conduce al azufre sólido, como el mostrado al margen.

▲ Estas grandes extensiones de azufre sólido se han formado por solidificación de azufre líquido obtenido por el proceso Frasch.

Aunque el proceso Frasch fue en su dia la fuente principal de azufre elemental, la situación es distinta ahora. Ello se debe a la necesidad de controlar las emisiones de azufre en las operaciones industriales. Hoy en día, el azufre elemental se obtiene a partir del H_2S que es una impureza frecuente en el petróleo y gas natural. Después de ser eliminado del combustible, el H_2S se reduce a azufre elemental mediante un proceso de dos etapas. El flujo de H_2S se divide en dos partes. Una de ellas (aproximadamente un tercio del caudal) se quema tranformando el H_2S en SO_2. Los dos flujos se reúnen en un convertidor catalítico a 200-300 °C, donde tiene lugar la siguiente reacción:

$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \textbf{(22.18)}$$



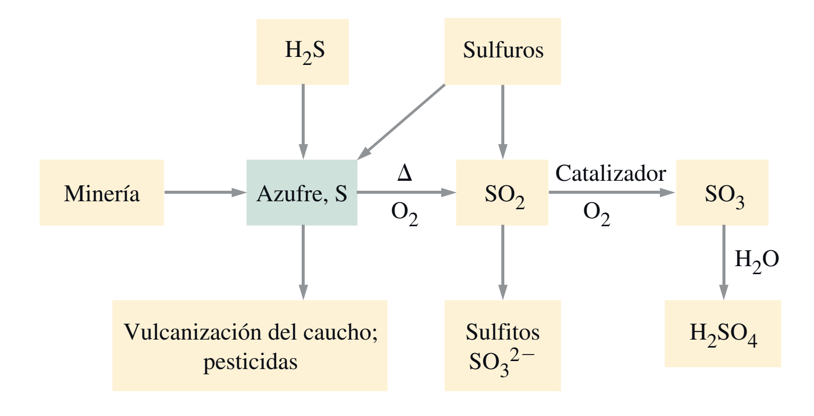
◀ FIGURA 22.9
El proceso Frasch
El azufre se funde utilizando agua sobrecalentada y se hace subir a la superficie al azufre líquido.

Alrededor del 90 por ciento del azufre obtenido se quema formando $SO_2(g)$, y la mayor parte del $SO_2(g)$ se transforma a su vez en ácido sulfúrico, H_2SO_4. La conversión de S en H_2SO_4 es solamente una de las posibilidades de la Figura 22.10. El azufre elemental tiene algunas aplicaciones por sí mismo. Una de ellas es la vulcanización del caucho (Sección 27.8); y otra es como fungicida, para proteger las viñas.

Selenio y teluro El selenio y el teluro tienen propiedades similares a las del azufre, pero son más metálicos. Por ejemplo el azufre es un aislante eléctrico, mientras que el selenio y el teluro son semiconductores. El selenio y el teluro se obtienen principalmente como subproductos de los procesos metalúrgicos, como en el barro anódico depositado en el proceso de refino electrolítico del cobre (Sección 20.8). Aunque los compuestos de teluro no tienen muchas aplicaciones, el selenio se utiliza para fabricar rectificadores (dispositivos utilizados para transformar la corriente eléctrica alterna en corriente contínua). Ambos elementos se emplean para preparar aleaciones y sus compuestos se utilizan como aditivos para controlar el color del vidrio.

El selenio tiene también la propiedad de la *fotoconductividad:* la conductividad eléctrica del selenio aumenta en presencia de la luz. Se hace uso de esta propiedad por ejemplo en las fotocélulas de cámaras. En algunas máquinas fotocopiadoras modernas, el elemento sensible a la luz es una película delgada de Se depositada sobre aluminio. Las partes iluminadas y oscuras de la imagen a copiar se transforman en una distribución de carga sobre el elemento sensible a la luz. Un polvo negro seco (tóner) recubre las zonas cargadas del elemento fotosensible y esta imagen se transfiere a una hoja de papel. A continuación se funde el polvo seco sobre el papel. En la última etapa, la carga electrostática del elemento fotosensible se neutraliza para prepararlo para el siguiente ciclo.

▲ Pieza recubierta de selenio que constituye el elemento fotosensible de una fotocopiadora.



◀ FIGURA 22.10
Fuentes y aplicaciones del azufre y sus óxidos

Polonio El polonio es un metal radiactivo y muy poco abundante. Es el único elemento que cristaliza en una red cúbica simple. No tiene muchas aplicaciones prácticas debido a su gran escasez. Fue el primer elemento radioactivo conocido que Marie Curie y su marido, Pierre, aislaron del mineral de uranio en 1898. Marie Curie nombró al elemento en honor de su país natal, Polonia.

Alotropía del oxígeno: ozono

Como vimos en el Capítulo 3, la alotropía se refiere a la existencia de un elemento en dos o más formas moleculares como es el caso de la forma alotrópica del dioxígeno ordinario, O_2, que es el ozono, O_3. Normalmente la cantidad de O_3 en la atmósfera está muy limitada a niveles bajos de la atmósfera, alrededor de 0,04 ppm. Sin embargo, esta concentración aumenta (quizás varias veces) en situaciones de *smog*, como se ha descrito en la Sección 14.10. Los niveles de ozono que superan las 0,12 ppm se consideran peligrosos para la salud.

La reacción siguiente produce O_3(g) a partir de O_2(g), y es muy endotérmica por lo que ocurre raramente en la baja atmósfera:

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = +285\text{ kJ}$$

Esta reacción se produce en condiciones de alta energía, como en las tormentas con aparato eléctrico. El olor punzante que se suele percibir alrededor de equipos eléctricos recalentados o máquinas de reprografía es probablemente O_3. El principal método de producir ozono en el laboratorio, de hecho, es pasar una descarga eléctrica (electrones de alta energía) a través de O_2(g). Como el ozono es inestable y se descompone de nuevo a O_2(g), se genera en el lugar donde se va a usar.

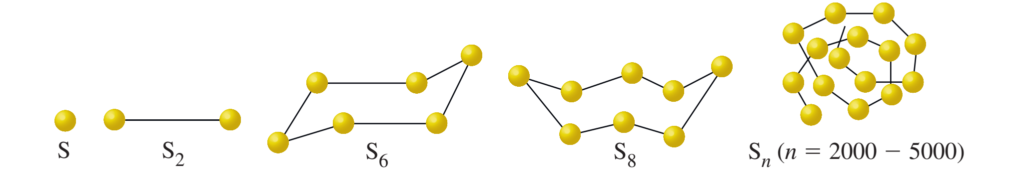
El ozono es un excelente agente oxidante, aunque su poder oxidante es sobrepasado por unas pocas sustancias, entre ellas el F_2 y el OF_2. Los siguientes potenciales estándar de reducción muestran que, en medio ácido, el O_3(g) es mucho más oxidante que el O_2(g), pero no tanto como el F_2(g) o el OF_2(g).

Semirreacción	$E°$
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,87 V
$OF_2(g) + 2\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow H_2O(l) + 2\,F^-(aq)$	+2,0 V
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,07 V
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,23 V

El descubridor del ozono fue Christian F. Schönbein, un químico alemán que trabajaba en la Universidad de Basilea, Suiza. En 1866, observó que cuando se pasaba ozono a través de una disolución concentrada de KOH, se formaba un color rojo. Mas tarde se comprobó que era un ozónido, conteniendo iones O_3^- que se forma en la sigueinte reacción:

$$2\,KOH(aq) + 5\,O_3(g) \longrightarrow 2\,KO_3(aq) + 5\,O_2(g) + H_2O(l)$$

El ozónido reacciona posteriormente con agua para dar KOH(aq) y O_2(g). Usando otros métodos, es posible preparar otros ozónidos de metales alcalinos, aunque la estabilidad de estos ozónidos disminuye a medida que disminuye el tamaño del catión metálico porque, como se estudió en el Capítulo 21, un anión muy polarizable, como el O_3^-, no es muy estable en presencia de cationes pequeños, muy polarizadores.



▶ FIGURA 22.11
Formas moleculares del azufre

La aplicación más importante del ozono es como sustituto del cloro en la potabilización de aguas. Sus ventajas son que no da sabor al agua y no forma los productos de la cloración que son potencialmente cancerígenos. Su principal desventaja es que el O_3 se descompone rápidamente y desaparece del agua casi inmediatamente después de ser tratada. Con el tiempo, el agua tratada con ozono no está tan bien protegida de la contaminación bacteriana como el agua tratada con cloro.

Un importante problema medioambiental centrado en el ozono atmosférico se examina en el Atención a … 22.1, que se encuentra en la página del MasteringChemistry en www.masteringchemistry.com.

22.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Esperaría que la forma del ion ozónido fuese la misma que la del ozono? Justifique su respuesta.

Alotropía y polimorfismo del azufre

El azufre es el elemento que presenta más formas alotrópicas. La forma alotrópica más frecuente del azufre en estado sólido es el anillo de S_8, pero se conocen otra media docena de estructuras cíclicas que tienen hasta 20 átomos de S por anillo. En el vapor de azufre pueden existir, en condiciones adecuadas, S_2, S_4, S_6 y S_8. En el azufre líquido hay moléculas que son largas cadenas. El *azufre rómbico*, S_α, la forma estable a temperatura ambiente, está formado por moléculas cíclicas S_8. A 95,5 °C, el azufre rómbico se transforma en *azufre monoclínico*, S_β, también formado por moléculas S_8, pero con una estructura cristalina distinta. A 119 °C, el S_β se funde produciéndose *azufre líquido* (S_λ), un líquido amarillo que fluye con facilidad y también está formado principalmente por moléculas S_8, aunque incluye otras moléculas cíclicas que contienen entre 6 y 20 átomos. A 160 °C, las moléculas cíclicas se abren y se unen entre sí en forma de moléculas de largas cadenas espirales que constituyen otra forma de *azufre líquido* (S_μ), un líquido de color oscuro y viscoso. La longitud de cadena y la viscosidad son máximas en torno a 180 °C. A temperaturas más altas, se rompen las cadenas y disminuye la viscosidad. A 445 °C, el líquido hierve y se produce *azufre vapor*. En el vapor en el punto de ebullición predominan las moleculas S_8, pero a temperaturas más altas se rompen en moleculas más pequeñas. Si se echa el S_μ líquido sobre agua fría se forma *azufre plástico*. El azufre plástico está formado por moléculas de largas cadenas espirales y tiene propiedades semejantes al caucho. Con el paso del tiempo se hace frágil y llega a convertirse en la forma rómbica.

Resumiendo, las transiciones de fase del azufre a medida que aumenta la temperatura son:

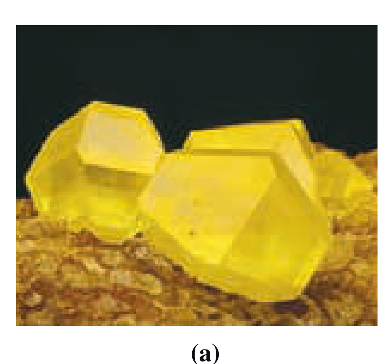
$$S_\alpha \xrightarrow{95,5\ °C} S_\beta \xrightarrow{119} S_\lambda \xrightarrow{160} S_\mu \xrightarrow{445} S_8(g) \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_4 \xrightarrow{1000} S_2 \xrightarrow{2000} S$$

En la Figura 22.12 se muestran algunas de estas formas del azufre.

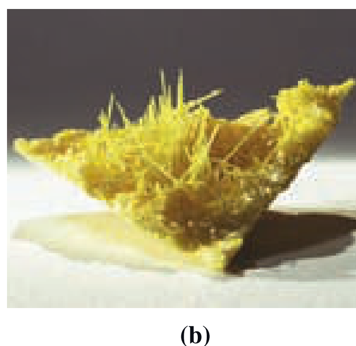
A veces se observan otros fenómenos por la lentitud de algunas de estas transiciones, en especial las del estado sólido. Por ejemplo si se calienta rápidamente el azufre rómbico puede fundirse a 113 °C sin convertirse en azufre monoclínico. Sin embargo, al enfriarse este líquido puede formarse azufre monoclínico que se funde de nuevo a 119 °C.

Compuestos del oxígeno

El oxígeno es tan importante en el estudio de la química que, al desarrollar los principios químicos, constantemente se alude a sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, nuestro estudio de la estequiometría comenzó con reacciones de sustancias con O_2(g) para formar productos tales como CO_2(g), H_2O(g) y SO_2(g), las reacciones de combustión. Estas reacciones también tienen un papel destacado en termoquímica. Muchas de las moléculas y aniones poliatómicos descritos en los capítulos de enlace químico eran especies que contienen oxígeno. El agua fue un tema prioritario al examinar los líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares, así como en el estudio de ácidos y bases y equilibrios en diso-



(a)



(b)

(c)

(d)

▲ FIGURA 22.12
Formas macroscópicas del azufre
(a) Azufre rómbico. **(b)** Azufre monoclínico. **(c)** A la izquierda, el azufre monoclínico acaba de fundirse formando un líquido naranja. A la derecha, tras seguir calentando, el líquido se vuelve rojo y más viscoso. **(d)** Se vierte azufre líquido sobre el agua para producir azufre plástico.

lución. El doble papel del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y agente reductor se describió en la Sección 5.6 y en el Capítulo 14 se estudió detalladamente la cinética de descomposición del H_2O_2. Las propiedades ácidas, básicas y anfóteras de los óxidos de los elementos se vieron en el Capítulo 9.

El estudio sistemático de los compuestos del oxígeno se suele llevar a cabo conjuntamente con el estudio de los otros elementos. Así los óxidos de boro se consideraron al estudiar la química del boro en el Capítulo 21; los óxidos de carbono también se han visto en este capítulo. El examen de la química de los metales alcalinos y alcalinotérreos en el Capítulo 21 proporcionó una oportunidad para describir los óxidos normales, los peróxidos y superóxidos. Los óxidos importantes de azufre, nitrógeno y fósforo se estudian en este capítulo.

Compuestos de azufre

Al igual que en el estudio de los halógenos (Sección 22.3), la química de oxidación-reducción tiene una importancia primordial. Como ayuda en este estudio, en la Figura 22.13 se dan los diagramas de potenciales de electrodo de las especies con azufre.

Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):

$$\overset{+6}{SO_4^{2-}} \xrightarrow{-0{,}22\text{ V}} \overset{+5}{S_2O_6^{2-}} \xrightarrow{0{,}564\text{ V}} \overset{+4}{SO_2(aq)} \xrightarrow{0{,}507\text{ V}} \overset{+2{,}5}{S_4O_6^{2-}} \xrightarrow{0{,}080\text{ V}} \overset{+2}{S_2O_3^{2-}} \xrightarrow{0{,}465\text{ V}} \overset{0}{S} \xrightarrow{0{,}144\text{ V}} \overset{-2}{H_2S(aq)}$$

$SO_4^{2-} \rightarrow SO_2(aq)$: 0,158 V; $SO_2(aq) \rightarrow S$: 0,449 V

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):

$$\overset{+6}{SO_4^{2-}} \xrightarrow{-0{,}936\text{ V}} \overset{+4}{SO_3^{2-}} \xrightarrow{-0{,}576\text{ V}} \overset{+2}{S_2O_3^{2-}} \xrightarrow{-0{,}74\text{ V}} \overset{0}{S} \xrightarrow{-0{,}476\text{ V}} \overset{-2}{S^{2-}}$$

$SO_3^{2-} \rightarrow S$: −0,66 V

▶ FIGURA 22.13
Diagramas de potenciales de electrodo del azufre

Dióxido de azufre y trióxido de azufre Se han encontrado más de una docena de óxidos de azufre, pero solo son frecuentes el dióxido de azufre, SO_2 y el trióxido de azufre, SO_3. Sus estructuras se muestran en la Figura 22.14. Los principales métodos industriales de obtención de $SO_2(g)$ son la combustión directa de azufre (reacción 22.19) y la «tostación» de sulfuros de metales, reacción (22.20).

$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} SO_2(g) \qquad \textbf{(22.19)}$$

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad \textbf{(22.20)}$$

La principal aplicación del SO_2 es la síntesis de SO_3 para obtener ácido sulfúrico, H_2SO_4. En el *método de contacto*, primero se forma $SO_2(g)$ mediante la reacción (22.19) o (22.20). Entonces se obtiene trióxido de azufre oxidando el $SO_2(g)$ en una reacción exotérmica y reversible.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \textbf{(22.21)}$$

La reacción (22.21) es la etapa clave del proceso, pero tiene lugar muy lentamente a menos que sea catalizada. El principal catalizador es V_2O_5 mezclado con sulfatos de metales alcalinos. La catálisis implica la adsorción de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ sobre el catalizador, seguida de la reacción en las posiciones activas y la desorción del SO_3.

Ácido sulfúrico El SO_3 reacciona con agua formándose H_2SO_4, pero la reacción directa del $SO_3(g)$ y el agua produce una fina niebla formada por gotitas de $H_2SO_4(aq)$ con $SO_3(g)$ atrapado dentro de ellas. Esto ocasionaría una gran pérdida de producto y un gran problema de contaminación. Para evitarlo, el $SO_3(g)$ se burbujea a través de H_2SO_4 al 98 por ciento en torres rellenas de un material cerámico. El $SO_3(g)$ se disuelve fácilmente en el ácido sulfúrico y reacciona con la pequeña cantidad presente de agua, incrementándose la concentración del ácido sulfúrico. El resultado es un forma del ácido sulfúrico que se suele denominar *oleum* o, más frecuentemente, *ácido sulfúrico fumante*. En cierto sentido el producto tiene más del 100 por cien de H_2SO_4. Se añade suficiente agua al ácido que circula en la torre para mantener la concentración necesaria. Después se diluye el ácido sulfúrico con agua hasta la concentración deseada. Si utilizamos la fórmula $H_2S_2O_7$ (ácido disulfúrico) como ejemplo de un cierto oleum, las reacciones son

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \qquad \textbf{(22.22)}$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l) \qquad \textbf{(22.23)}$$

$$H_2SO_4(l) \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4(aq) \qquad \textbf{(22.24)}$$

El ácido sulfúrico *diluido*, $H_2SO_4(aq)$, es capaz de producir todas las reacciones habituales de un ácido fuerte, como la neutralización de bases, la reacción con metales para dar $H_2(g)$ y la disolución de carbonatos liberando $CO_2(g)$.

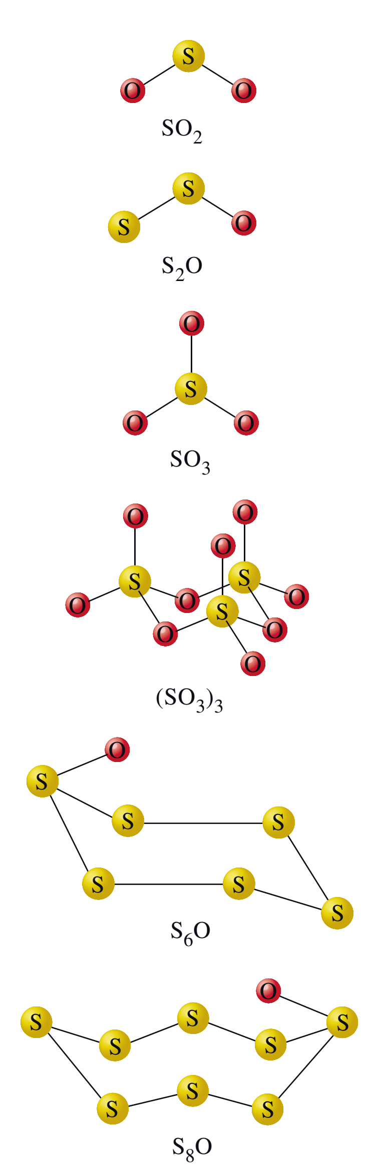
El ácido sulfúrico *concentrado* tiene algunas propiedades características. Tiene una gran afinidad por el agua, lo suficientemente fuerte para tomar átomos de H y O (en la proporción del H_2O) de algunos compuestos. En la reacción del ácido sulfúrico concentrado con un hidrato de carbono como la sacarosa, se toman todos los átomos de H y O, quedando un residuo de carbono puro, como se muestra en la foto a continuación. La ecuación química que tiene lugar es:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2SO_4(conc)} 12\,C(s) + 11\,H_2O(l) \qquad \textbf{(22.25)}$$

El ácido concentrado es un agente oxidante bastante bueno y es capaz por ejemplo de reaccionar con cobre.

$$Cu(s) + 2\,H_2SO_4(conc) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{\;2-}(aq) + 2\,H_2O(l) + SO_2(g) \qquad \textbf{(22.26)}$$

El ácido sulfúrico fué durante mucho tiempo uno de los productos químicos más fabricados, con una producción anual en los Estados Unidos en torno a 45 millones de toneladas. El ácido sulfúrico continúa teniendo muchas aplicaciones, pero la mayor parte de la producción de H_2SO_4 se utiliza en la fabricación de fertilizantes. También se em-



▲ FIGURA 22.14
Estructuras de algunos óxidos de azufre
Para explicar las estructuras observadas en el SO_2, S_2O y SO_3, se propone una hibridación sp^2 del átomo de S central. El S_2O tiene una estructura similar al SO_2, pero con un átomo de O sustituyendo a uno de S. El SO_3 existe en equilibrio con el trímero $(SO_3)_3$, cuyo ángulo O—S—O es aproximadamente tetraédrico y debe tener una hibridación sp^3 para el S. Los óxidos S_6O y S_8O ilustran la capacidad del azufre para formar anillos.

(a)

(b)

► **(a)** Se añade ácido sulfúrico concentrado al azúcar de caña. **(b)** En la reacción se produce carbono.

plea en varios procesos metalúrgicos, en el refino de petróleo, la fabricación del pigmento blanco dióxido de titanio, los acumuladores de plomo de los automóviles y en las unidades de suministro de energía para emergencias. Podría decirse que el ácido sulfúrico era el burro de carga de la «antigua economía», pero que tiene un menor papel en la «nueva economía.»

Cuando el $SO_2(g)$ reacciona con el agua, se obtiene $H_2SO_3(aq)$, pero este ácido, denominado ácido *sulfuroso*, nunca ha sido aislado en forma pura. Las sales del ácido sulfuroso, los *sulfitos*, son buenos agentes reductores y son fácilmente oxidados por el $O_2(g)$, a iones SO_4^{2-} por ejemplo,

$$O_2(g) + 2\,SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) \qquad \textbf{(22.27)}$$

pero también pueden actuar como agentes oxidantes, como en la siguiente reacción con H_2S:

$$2\,H_2S(g) + 2\,H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + 3\,S(s) \qquad \textbf{(22.28)}$$

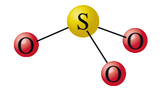
El H_2SO_3 y el H_2SO_4 son ácidos dipróticos. Se disocian en dos etapas, produciéndose dos tipos de sales, una en cada etapa de la disociación. El término **sal ácida** se utiliza a veces para las sales como $NaHSO_3$ y $NaHSO_4$, porque sus aniones pueden experimentar otra disociación *ácida*. El H_2SO_3 es un ácido débil en ambas etapas de disociación, mientras que el H_2SO_4 es fuerte en la primera etapa y algo débil en la segunda. Sin embargo, si una disolución de H_2SO_4 es suficientemente diluida (aproximadamente menos de 0,001 M), podemos considerar el ácido como si ambas etapas de disociación fuesen completas.

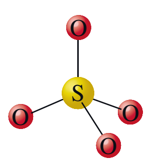
► En realidad no se puede aislar el sólido $NaHSO_3$. Cuando se intenta cristalizar esta sal a partir de una disolución acuosa conteniendo HSO_3^-, se produce la reacción $2\,HSO_3^- \longrightarrow S_2O_5^{2-} + H_2O$. El producto obtenido finalmente es el *metabisulfito* de sodio, $Na_2S_2O_5$.

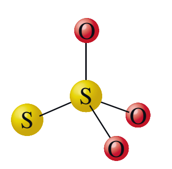
Sulfatos y sulfitos Las sales sulfato y sulfito tienen varias aplicaciones importantes. El sulfato de calcio dihidratado (yeso) se utiliza para obtener el hemihidrato (yeso cocido) en la industria de la construcción (Sección 21.3). El sulfato de aluminio se utiliza en el tratamiento de aguas y para encolar el papel (Sección 21.4). El sulfato de cobre(II) se utiliza como fungicida y algicida y en baños electrolíticos. La principal aplicación de los sulfitos es en la industria del papel y pulpa de madera. Los sulfitos disuelven la *lignina*, un polímero que recubre las fibras de celulosa en la madera. Este tratamiento libera a las fibras para poder ser procesadas como pulpa de madera y después papel. Los sulfitos son también utilizados como agentes reductores, por ejemplo en fotografía o para eliminar el $O_2(aq)$ del agua de las calderas (reacción 22.27). Los compuestos de azufre(IV) se han utilizado mucho como conservantes y antioxidantes en la industria alimentaria. Por ejemplo, la exposición de las frutas secas al $SO_2(g)$ previene su decoloración y los sulfitos solubles actúan como agentes antimicrobianos en la industria del vino.

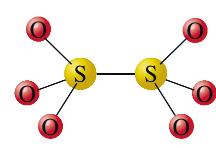
Tiosulfatos Además de los iones sulfito y sulfato, otro importante ion del azufre y el oxígeno es el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$. El prefijo *tio* significa que un átomo de S sustituye en un compuesto a un átomo de O. El tiosulfato puede considerarse como un ion sulfa-

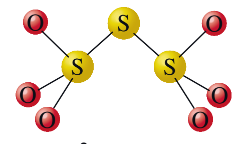
to, SO_4^{2-}, en el que un átomo de S sustituye a uno de los átomos de O. El estado de oxidación formal del S en el $S_2O_3^{2-}$ es +2, pero como puede verse en la Figura 22.15, los dos átomos de S no son equivalentes: el átomo de S central está en el estado de oxidación +6 y el átomo de S terminal en el −2. En la Figura 22.15 pueden verse las estructuras de otros tioaniones.

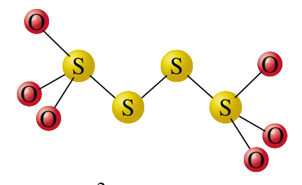












▲ FIGURA 22.15
Estructuras de los oxoaniones del azufre

Los tiosulfatos se obtienen hirviendo una disolución alcalina de sulfito de sodio con azufre elemental. El azufre se oxida y el ion sulfito se reduce, formando ambos el ion tiosulfato.

$$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(aq) \qquad \textbf{(22.29)}$$

Las disoluciones de tiosulfato son importantes en el procesado fotográfico (*véase* la Sección 24.11). También son reactivos habituales en química analítica, utilizados frecuentemente junto con el yodo. Por ejemplo, en un método de análisis del cobre, se añade un exceso de ion yoduro al Cu^{2+}(aq), obteniéndose CuI(s) y el ion triyoduro, I_3^-.

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 5\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,CuI(s) + I_3^-(aq) \qquad \textbf{(22.30)}$$

El exceso de ion triyoduro se valora con una disolución estándar de $Na_2S_2O_3$(aq) formándose I^- y $S_4O_6^{2-}$, denominado ion *tetrationato*.

$$I_3^-(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 3\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad \textbf{(22.31)}$$

Haluros de oxígeno y azufre

El oxígeno y el azufre forman varios compuestos interesantes con los halógenos. Por ejemplo, el oxígeno forma los fluoruros OF_2 y O_2F_2 que tienen estructuras similares al agua y al peróxido de hidrógeno, pero que son mucho más reactivos. El azufre también forma compuestos con los halógenos, se conocen los compuestos análogos SF_2 y S_2F_2 y también los compuestos SF_4 y SF_6. Las reactividades del SF_2 y S_2F_2 son bastante distintas. El SF_6 es un gas incoloro, inodoro e inerte (no reactivo). El SF_6 es tan inerte que puede ser respirado en pequeñas cantidades y provoca una voz baja y profunda (seguramente ya conoce que el helio provoca el efecto contrario cuando se respira en pequeñas cantidades). Por el contrario, el SF_4 es un gas muy reactivo y un potente agente de fluoración. En la siguiente reacción, el SF_4 convierte el BCl_3 en BF_3:

$$3\,SF_4 + 4\,BCl_3 \longrightarrow 4\,BF_3 + 3\,SCl_2 + 3\,Cl_2$$

El azufre y el cloro foman los compuestos S_2Cl_2 y SCl_4, pero el más conocido de los haluros es el SCl_2. Es un maloliente líquido rojo (punto de fusión −122 °C; punto de ebullición, 59 °C) utilizado para producir el venenoso gas mostaza, $S(CH_2CH_2Cl)_2$. La produción del gas mostaza se basa en las siguientes reacciones:

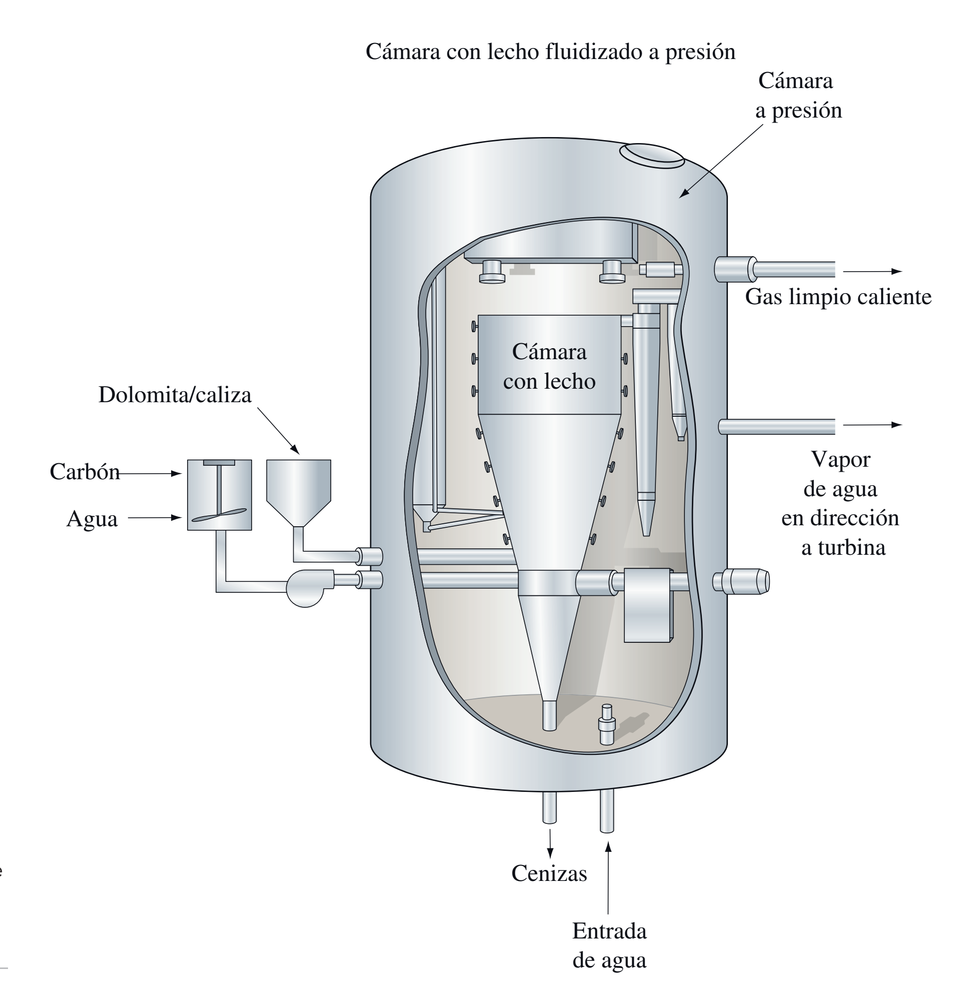
$$SCl_2 + 2\,CH_2CH_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

El gas mostaza no es un gas, sino un líquido volátil (punto de fusión 13 °C; punto de ebullición, 235 °C). Durante la primera guerra mundial se pulverizó formando una neblina que permanecía próxima al suelo y era arrastrada por el viento hacia el enemigo. La exposición al gas mostaza provoca ampollas en la piel, hemorragias internas y externas, ceguera y, después de cuatro o cinco semanas, la muerte.

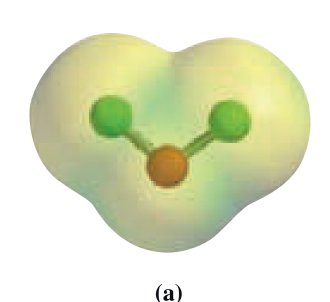
El problema medioambiental de las emisiones de SO_2

El *smog* industrial consiste principalmente en partículas (cenizas y humo), SO_2(g) y niebla de H_2SO_4. Muchas operaciones industriales producen cantidades importantes de SO_2(g). Sin embargo, los principales responsables de los escapes de SO_2(g) son las plantas térmicas de carbón o combustibles con contenido altos de azufre. El SO_2 puede oxidarse a SO_3, especialmente cuando la reacción se cataliza sobre las superficies de partículas en suspensión en el aire o mediante la reacción con NO_2.

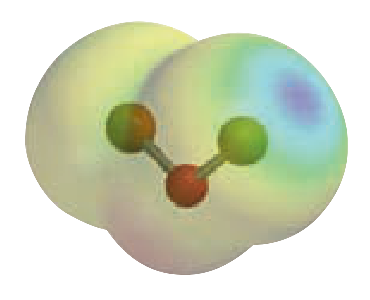
$$SO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow SO_3(g) + NO(g) \qquad \textbf{(22.32)}$$



▶ FIGURA 22.16
Combustión en lecho fluidizado
Se introduce carbón en polvo, piedra caliza y aire en una cámara de combustión donde el agua que circula por un serpentín se convierte en vapor. La combustión se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja (760-860 °C), que minimiza la producción de NO(g) a partir de N_2(g) y O_2(g). Al mismo tiempo el SO_2(g) formado a partir del azufre en el carbón reacciona con el CaO(s) procedente de la descomposición de la caliza, formándose $CaSO_3$(s) en una reacción ácido-base de Lewis.



(a)



(b)

▲ Mapas de potencial electrostático de (a) OF_2 y (b) OCl_2.

A su vez el SO_3 puede reaccionar con vapor de agua en la atmósfera produciéndose la niebla de H_2SO_4, un componente de la lluvia ácida. Además la reacción del H_2SO_4 con el NH_3 del aire produce partículas de $(NH_4)_2SO_4$. Los detalles del efecto en el organismo humano de concentraciones bajas de SO_2 y H_2SO_4 no se conocen del todo, pero está claro que estas sustancias irritan el sistema respiratorio. Niveles superiores a 0,10 ppm se consideran potencialmente nocivos.

El control del *smog* industrial y la lluvia ácida depende de la eliminación del azufre en los combustibles y del control de las emisiones de SO_2(g). Se han propuesto docenas de procesos para eliminar el SO_2 en las chimeneas de salida de gases, uno de los cuales se describe en la Figura 22.16. En este proceso, el SO_2(g) del carbón reacciona con CaO(s) para formar $CaSO_3$ (s) que se deposita.

22.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Los mapas de potencial electrostático del OF_2 y OCl_2 se muestran al margen. Explique las diferencias.

22.5 Grupo 15. La familia del nitrógeno

La química de los elementos del grupo 15 es un tema muy amplio, especialmente la referente a los dos primeros miembros de la serie, el nitrógeno y el fósforo. Más adelante se estudiará el papel especial de estos dos elementos en los seres vivos, pero ya en esta sección se pone de manifiesto la riqueza de su química. Por ejemplo, los átomos de nitrógeno pueden presentarse en muchos estados de oxidación, lo que es evidente por la variedad de especies nitrogenadas que se muestran en la Figura 22.17.

Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):

+5		+4		+3		+2		+1		0		−1		−2		−3
	0,803 V		1,065 V		0,996 V		1,591 V		1,766 V		−1,87 V		1,42 V		1,275 V	
NO_3^-	—	N_2O_4	—	HNO_2	—	NO	—	N_2O	—	N_2	—	NH_3OH^+	—	$N_2H_5^+$	—	NH_4^+

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):

+5		+4		+3		+2		+1		0		−1		−2		−3
	−0,86 V		0,867 V		−0,46 V		0,76 V		0,94 V		−3,04 V		0,73 V		0,10 V	
NO_3^-	—	N_2O_4	—	NO_2^-	—	NO	—	N_2O	—	N_2	—	NH_2OH	—	N_2H_4	—	NH_3

◀ FIGURA 22.17
Diagramas de potenciales de electrodo del nitrógeno

Determinación del carácter metálico-no metálico en el grupo 15

La configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los elementos del grupo 15 son ns^2np^3. Esta configuración electrónica indica un comportamiento no metálico y no proporciona la clave acerca de la existencia de un carácter metálico. Sin embargo, la Tabla 22.11 muestra la habitual disminución de la energía de ionización al aumentar el número atómico. Estos valores, junto con otras propiedades físicas mostradas en esta tabla, sugieren el orden del carácter metálico dentro del grupo. El nitrógeno y el fósforo son no metálicos, el arsénico y el antimonio son metaloides y el bismuto es metálico. Realmente, la primera energía de ionización del bismuto es un poco menor que la del magnesio y su tercera energía de ionización (2466 kJ mol^{-1}) es menor que la tercera energía de ionización del aluminio (2745 kJ mol^{-1}). Las electronegatividades indican un alto grado de carácter no metálico para el nitrógeno y menor grado para los restantes miembros del grupo.

Tres de los elementos, el fósforo, arsénico y antimonio, muestran alotropía. Las formas comunes del fósforo a temperatura ambiente son el fósforo blanco y el rojo, ambas no metálicas. Para el arsénico y el antimonio las formas alotrópicas más estables son las metálicas. Estas formas tienen densidades altas, conductividades térmicas aceptables y conductividad eléctrica moderada. El bismuto es un metal a pesar de su baja conductividad eléctrica, que, sin embargo, es superior a la del manganeso y casi igual a la del mercurio. La diferencia entre no metales y metales del grupo 15 puede verse también en sus óxidos. Los óxidos de nitrógeno y fósforo (por ejemplo el N_2O_3 y el P_4O_6) son ácidos cuando

TABLA 22.11 Propiedades de los elementos del grupo 15

Elemento	Radio covalente, pm	Electronegatividad	Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	Forma física común	Densidad del sólido, g cm^{-3}	Conductividad eléctrica relativa[a]
N	75	3,0	1402	Gas	1,03 (−252 °C)	—
P	110	2,1	1012	Sólido blanco tipo cera;	1,82	—
				Sólido rojo	2,20	10^{-17}
As	121	2,0	947	Sólido amarillo;	2,03	—
				Sólido gris con brillo metálico	5,78	6,1
Sb	140	1,9	834	Sólido amarillo;	5,3	—
				Sólido metálico de aspecto plateado	6,69	4,0
Bi	155	1,9	703	Sólido metálico de color blanco rosado	9,75	1,5

[a] Estos valores son relativos a un valor 100 asignado a la plata.

reaccionan con agua. Este comportamiento es típico de los óxidos de no metales, como los no metales de los grupos 16 y 17. El óxido de arsénico(III) y el óxido de antimonio(III) son anfóteros, mientras que el óxido de bismuto(III) actúa solo como base, una propiedad típica de los óxidos metálicos.

Estado natural, producción y aplicaciones

▲ Los virus para investigación médica se congelan en nitrógeno líquido.

Nitrógeno El nitrógeno se encuentra fundamentalmente en la atmósfera. Su abundancia en la corteza terrestre es solamente de un 0,002 por ciento en masa. Los únicos minerales importantes de nitrógeno son el KNO_3 (nitro o salitre) y el $NaNO_3$ (nitrato de sodio o nitrato de Chile), que se encuentran en algunas regiones desérticas. Otras fuentes naturales de compuestos nitrogenados son las proteínas de animales y plantas y los restos fosilizados de antigua vida vegetal, como el carbón.

Hasta hace 100 años, las fuentes de nitrógeno puro y sus compuestos eran muy limitadas. Todo cambió con la invención de un proceso para licuar el aire en 1895 (*véase* la Figura 22.8) y el desarrollo del proceso Haber-Bosch para convertir el nitrógeno en amoníaco, en 1908 (*véase* esta misma sección, más adelante). Gran cantidad de compuestos de nitrógeno se obtienen a partir del amoníaco. El nitrógeno tiene muchas aplicaciones por sí mismo o como precursor de compuestos nitrogenados; algunas de ellas se encuentran en la Tabla 22.12.

Fósforo El fósforo ocupa el undécimo lugar por su abundancia en la corteza terrestre, constituye el 0,11 por ciento de su masa y no fue descubierto hasta 1669. Fue aislado inicialmente en la orina putrefacta, una fuente eficaz pero no especialmente agradable. Hoy en día la fuente principal de los compuestos de fósforo son los minerales fosfatados, un tipo de minerales denominado *apatitos*, como el fluorapatito, $Ca_5(PO_4)_3F$ o $3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. El fósforo elemental se obtiene calentando el apatito, sílice (SiO_2) y coque (C) en un horno eléctrico. La transformación neta que tiene lugar es

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 10\,C(s) + 6\,SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) + P_4(g) \qquad \textbf{(22.33)}$$

El $P_4(g)$ se condensa y se recoge y almacena bajo el agua en forma de fósforo blanco.

Aunque los compuestos de fósforo son de importancia vital en los organismos vivos (por ejemplo, el ADN y los fosfatos de huesos y dientes), el elemento por sí mismo no tiene muchas aplicaciones. Casi todo el fósforo elemental producido se oxida para dar P_4O_{10} utilizado en la obtención de ácido fosfórico de gran pureza. El resto se emplea en la preparación de derivados orgánicos con fósforo y sulfuros de fósforo (P_4S_3) utilizados en las cabezas de cerillas.

Arsénico, antimonio y bismuto El arsénico se obtiene calentando sulfuros metálicos que lo contengan. Por ejemplo, el FeAsS da FeS y As(g). El As(g) se deposita como As(s), que puede utilizarse para obtener otros compuestos. También se obtiene algo de arsénico por reducción del óxido de arsénico(III) con CO(g). El antimonio se obtiene principalmente a partir de minerales de sulfuro. El bismuto se obtiene como subproducto al refinar otros metales.

El As y el Sb se utilizan para hacer aleaciones de otros metales. Por ejemplo, si se añaden As y Sb al Pb se obtiene una aleación que tiene las propiedades adecuadas para ser utilizada como electrodo en las baterías de plomo. El arsénico y el antimonio se emplean para producir materiales semiconductores somo GaAs, GaSb y InSb, utilizados en dispositivos electrónicos.

TABLA 22.12 Aplicaciones del gas nitrógeno
Atmósferas inertes para la producción de productos químicos y componentes electrónicos.
Gas a presión para mejorar la extracción de petróleo.
Tratamiento de metales.
Refrigerante (por ejemplo, congelado rápido de alimentos).

Compuestos de nitrógeno

La sustancia de la que derivan todos los compuestos de nitrógeno, el $N_2(g)$, es inusualmente estable. La limitada reactividad de la molécula de N_2 se basa en su estructura electrónica. Como se ha estudiado en el Capítulo 10, el enlace entre los dos átomos de N en el N_2 es un enlace covalente *triple*, que es extraordinariamente fuerte y difícil de romper. En términos termodinámicos, la variación de entalpía asociada a la ruptura de enlaces en un mol de moléculas de N_2 es muy alta, la reacción de disociación es muy endotérmica.

$$N \equiv N(g) \longrightarrow 2\,N(g) \quad \Delta H° = +945{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Además, las energías Gibbs de formación de muchos compuestos nitrogenados son positivas, lo que significa que sus reacciones de formación no son espontáneas. Para el NO(g):

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta_f G° = 86{,}55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Las reacciones con energías Gibbs positivas, como la formación de NO(g) a partir de sus elementos, no se produce significativamente a temperatura ambiente y condiciones atmosféricas. Imagine la situación si $\Delta_f G°$ [NO(g)] = −86,55 kJ mol^{-1} en lugar de +86,55 kJ mol^{-1}. La reacción del $N_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar NO(g) se produciría casi por completo. Con una atmósfera deficiente de $O_2(g)$ y rica en NO(g), la vida tal y como la conocemos no sería posible.

Nitruros El nitrógeno forma compuestos binarios con la mayor parte de los elementos, compuestos que pueden clasificarse en cuatro categorías. En los nitruros iónicos (salinos) el nitrógeno está en forma de ion N^{3-}. Estos compuestos se forman con el litio y los metales del grupo 2. Así cuando el magnesio arde en el aire (recuerde la Figura 2.1) se forma una cantidad pequeña de nitruro de magnesio junto con el producto principal, el óxido de magnesio.

$$3\,Mg(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s) \tag{22.34}$$

El ion nitruro es una base muy fuerte y en disolución acuosa acepta protones de las moléculas de agua formándose moléculas de amoníaco e iones hidróxido.

$$N^{3-}(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3\,OH^-(aq)$$

En la reacción del nitruro de magnesio con agua, el magnesio y los iones hidróxido se combinan formando el $Mg(OH)_2$ insoluble y el amoníaco se libera como un gas, fácilmente detectable por su olor.

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(g)$$

El nitrógeno se combina con otros no metales formando enlaces covalentes y produciéndose nitruros covalentes. El enlace de estos nitruros puede describirse utilizando los principios generales presentados en los Capítulos 10 y 11. Ejemplos de nitruros binarios covalentes son $(CN)_2$, P_3N_5, As_4N_4, S_2N_2 y S_4N_4. Al combinarse el nitrógeno con los elementos del grupo 13 se producen compuestos de la forma MN (donde M = B, Al, Ga, In o Tl. Estos compuestos tienen estructuras sólidas semejantes a las del grafito y el diamante, con los átomos M y N unidos formando planos de anillos hexagonales semejantes a los del grafito o redes como las del diamante. Un cuarto tipo de nitruros binarios son los nitruros metálicos con fórmulas como MN, M_3N y M_4N. Se trata de *compuestos intersticiales* en los que los átomos de N ocupan algunos o todos los intersticios de la estructura metálica. Estos compuestos son sólidos duros, químicamente inertes y de alto punto de fusión que se usan para endurecer y proteger superficies. Los ejemplos típicos son el TiN, VN y UN cuyos puntos de fusión son 2950 °C, 2050 °C y 2800 °C, respectivamente.

▲ **Fritz Haber (1868-1934)**
El perfeccionamiento de la síntesis del amoníaco llevado a cabo por Haber hizo posible la manufactura barata de explosivos, lo cual fue crítico para Alemania en la primera guerra mundial. Después de la guerra, Haber aplicó de nuevo sus conocimientos a favor de su país, intentando sin éxito, extraer oro del agua del mar, para pagar las indemnizaciones de guerra. A pesar se sus servicios, fue expulsado de su cátedra durante la época nazi, por ser de origen judío.

Amoníaco y compuestos relacionados El proceso Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco utiliza la siguiente reacción:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \textbf{(22.35)}$$

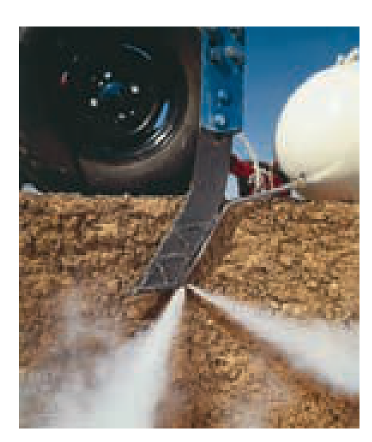
Como ya se ha estudiado anteriormente esta reacción, (*véase* Atención a … del Capítulo 15, en www.masteringchemistry.com), para obtener un rendimiento alto de amoníaco se requiere (1) alta temperatura (400 °C), (2) un catalizador que acelere la reacción y (3) alta presión (alrededor de 200 atm). La clave para conseguir un 100 por ciento de conversión es ir eliminando contínuamente el $NH_3(g)$ y reciclar el $N_2(g)$ y el $H_2(g)$ que no han reaccionado. El NH_3 se separa por licuefacción. El proceso Haber-Bosch se representa en la Figura 22.18. El punto crucial del proceso es disponer de una fuente de $H_2(g)$. Generalmente, se consigue en el reformado del gas natural (*véase* la Sección 21.5).

El amoníaco es el material de partida para la manufactura de muchos otros compuestos nitrogenados, pero también tiene aplicaciones por sí mismo. Su aplicación más importante es como fertilizante. La concentración más alta de nitrógeno que puede alcanzar un fertilizante, se consigue aplicando a los campos NH_3 líquido puro, conocido como amoníaco anhidro. El $NH_3(aq)$ también se utiliza en diversos productos de limpieza domésticos, como los limpiacristales. En estos productos el amoníaco actúa como base para producir $OH^-(aq)$. El $OH^-(aq)$ reacciona con la grasa y las moléculas de aceite convirtiéndolas en compuestos más solubles en agua. Además, la disolución de amoníaco acuoso se seca rápidamente, sin dejar marcas en el cristal.

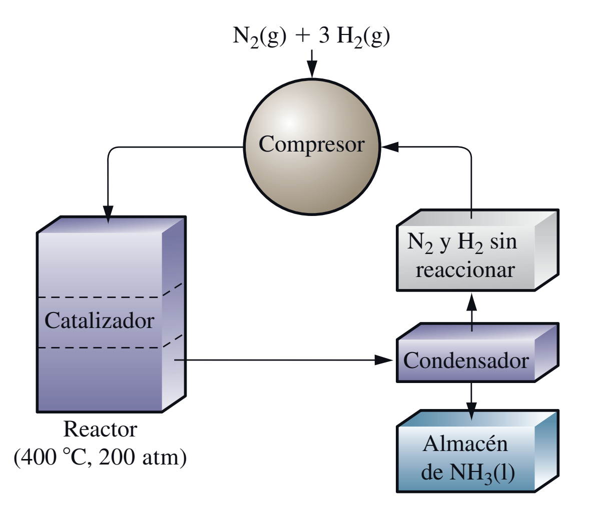
Como el amoníaco es una base, para producir compuestos nitrogenados basta neutralizar el amoníaco con el ácido adecuado. La reacción ácido-base que forma sulfato de amonio (un importante fertilizante) es:

$$2\,NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) \qquad \textbf{(22.36)}$$

El cloruro de amonio, obtenido por reacción del $NH_3(aq)$ y HCl(aq), se utiliza para fabricar baterías (pila seca), limpiar metales y como un agente para facilitar el flujo de la soldadura cuando se sueldan metales. El nitrato de amonio, obtenido por reacción del $NH_3(aq)$ y $HNO_3(aq)$, se utiliza como fertilizante y como explosivo. El poder explosivo del nitrato de amonio no se apreció hasta que la carga de un barco de este material explotó en Texas City, Texas, en 1947, matando a bastantes personas. Más recientemente, se utilizaron mezclas de nitrato de amonio y gasoil como explosivo en el ataque terrorista al World Trade Center de Nueva York en 1993 y en el Murrah Federal Building de Oklaho-



▲ El amoníaco líquido anhidro se aplica directamente en el suelo.



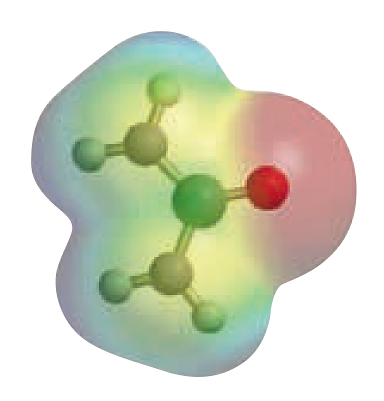
▲ FIGURA 22.18
Porceso de Haber-Bosch para la síntesis del amoníaco
La mezcla gaseosa N_2-H_2 se introduce en el reactor a alta temperatura y presión, en presencia de un catalizador. La mezcla gaseosa $N_2-H_2-NH_3$ abandona el reactor y se enfría cuando pasa por el condensador. El NH_3 licuado se separa y la mezcla restante de N_2-H_2 se comprime y se vuelve al reactor. El rendimiento es prácticamente del 100 por cien.

ma City en 1995. La reacción del $NH_3(aq)$ y $H_3PO_4(aq)$ conduce a los fosfatos de amonio, como el $NH_4H_2PO_4$ y $(NH_4)_2HPO_4$. Estos compuestos son buenos fertilizantes porque suministran dos nutrientes vitales para las plantas, N y P; también se utilizan como retardadores de llama.

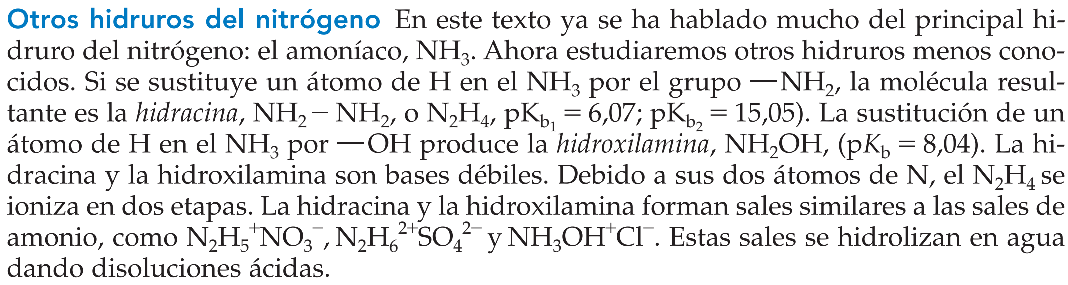
La urea, que contiene un 46 por ciento de nitrógeno en masa, se suele obtener en las plantas de amoníaco mediante la siguiente reacción:

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O \qquad \textbf{(22.37)}$$

La estructura de la molécula de urea se muestra al margen. La urea es un excelente fertilizante, tanto como sólido puro como sólido mezclado con sales de amonio, o en disolución acuosa concentrada y mezclada con NH_4NO_3 o NH_3 o ambos. La urea es también un suplemento dietético para el ganado vacuno y también se utiliza para la producción de polímeros y pesticidas.



▲ Urea.



Otros hidruros del nitrógeno En este texto ya se ha hablado mucho del principal hidruro del nitrógeno: el amoníaco, NH_3. Ahora estudiaremos otros hidruros menos conocidos. Si se sustituye un átomo de H en el NH_3 por el grupo $—NH_2$, la molécula resultante es la *hidracina*, NH_2-NH_2, o N_2H_4, $pK_{b_1} = 6{,}07$; $pK_{b_2} = 15{,}05$). La sustitución de un átomo de H en el NH_3 por —OH produce la *hidroxilamina*, NH_2OH, ($pK_b = 8{,}04$). La hidracina y la hidroxilamina son bases débiles. Debido a sus dos átomos de N, el N_2H_4 se ioniza en dos etapas. La hidracina y la hidroxilamina forman sales similares a las sales de amonio, como $N_2H_5^+NO_3^-$, $N_2H_6^{2+}SO_4^{2-}$ y $NH_3OH^+Cl^-$. Estas sales se hidrolizan en agua dando disoluciones ácidas.

La hidracina y algunos de sus derivados arden en el aire desprendiendo grandes cantidades de calor y se utilizan como combustibles de cohetes (*véase* al margen). La ecuación química para la combustión de la hidracina es:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -622{,}2\text{ kJ} \qquad \textbf{(22.38)}$$

La reacción (22.38) también puede utilizarse para eliminar el $O_2(g)$ disuelto en el agua de las calderas. La hidracina es especialmente adecuada para este fin porque no se forman sales (compuestos iónicos) que puedan crear problemas en el agua. La obtención industrial de la hidracina se vió en el Atención a .... del Capítulo 4, en www.masteringchemistry.com.

Tanto la hidracina como la hidroxilamina pueden actuar ya sea como agentes oxidantes o reductores (habitualmente como reductores), dependiendo del pH y de las sustancias con las que reaccionan. La oxidación de la hidracina en disolución ácida por medio del ion nitrito produce *ácido hidrazoico*, $HN_3(aq)$.

$$N_2H_5^+(aq) + NO_2^-(aq) \longrightarrow HN_3(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \textbf{(22.39)}$$

▲ Los propulsores de elevación del transbordador espacial mostrados durante un vuelo de prueba, utilizan metilhidracina, CH_3NHNH_2, como combustible.

El HN_3 puro es un líquido incoloro que hierve a 37 °C. Es muy inestable y detona si se le mueve mucho. A continuación se muestran las estructuras resonantes para el HN_3:

$$:\ddot{N}=N=\ddot{N}-H \longleftrightarrow :N\equiv N-\ddot{\underset{..}{N}}-H$$

En disolución acuosa, el HN_3 es un ácido débil; sus sales se denominan *azida*s. Las azidas contienen iones N_3^- y se parecen a los cloruros en algunas propiedades (por ejemplo, el AgN_3 es insoluble en agua) pero son inestables. Algunas azidas (como la azida de plomo) se usan para fabricar detonadores. Los sistemas de seguridad de bolsas de aire (*air bags*) en los automóviles están basados en el $N_2(g)$ liberado al descomponerse la azida de sodio, NaN_3, (*véase* la Sección 6.4).

TABLA 22.13 Óxidos de nitrógeno

E.O. del N	Fórmula
+1	N_2O
+2	NO
+3	N_2O_3
+4	NO_2
+4	N_2O_4
+5	N_2O_5

Óxidos de nitrógeno

El nitrógeno forma una serie de óxidos en los que el estado de oxidación del nitrógeno puede tener cualquier valor entre +1 y +5 (*véase* la Tabla 22.13). Todos los óxidos de ni-

TABLA 22.14 Obtención de los óxidos de nitrógeno

Óxido	Método de obtención
N_2O	$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$
NO	$3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$
N_2O_3	$2\,NO(g) + N_2O_4(g) \xrightarrow{-20\,°C} 2\,N_2O_3(l)$
NO_2	$2\,Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
	$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_p = 1{,}6 \times 10^{12}$ (a 298 K)
N_2O_4	$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \quad K_p = 8{,}84$ (a 298 K)
N_2O_5	$4\,HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{-10\,°C} 4\,HPO_3(s) + 2\,N_2O_5(s)$

trógeno son gases a 25 °C excepto el N_2O_5, que es un sólido con una presión de sublimación de 1 atm a 32,5 °C. Es imposible obtener puro el $NO_2(g)$ que es de color marrón, o su dímero incoloro el $N_2O_4(g)$ a temperaturas comprendidas entre −10 °C y 140 °C porque existe un equilibrio entre ambos gases (*véase* el Ejemplo 15.9). A temperaturas más bajas puede obtenerse el N_2O_4 puro en forma de sólido y por encima de 140 °C el equilibrio en fase gaseosa está desplazado hacia el $NO_2(g)$. En estado sólido el N_2O_3 es azul pálido y en estado líquido azul brillante.

Todos los nitratos se descomponen al calentarse, pero solo el NH_4NO_3 da $N_2O(g)$. Los nitratos de metales activos como el $NaNO_3$ dan el correspondiente nitrito y $O_2(g)$. Los nitratos de metales menos activos, como el $Pb(NO_3)_2$ dan el óxido metálico, NO(g) y $O_2(g)$. En la Tabla 22.14 se indican los métodos de obtención de los óxidos de nitrógeno.

Como se ha mencionado al discutir el carácter metálico-no metálico de los elementos del grupo 15, los óxidos de nitrógeno son ácidos y reaccionan con agua dando disoluciones ácidas. Por ejemplo, la reacción del N_2O_5 y H_2O produce HNO_3, como se muestra a continuación, y por tanto el N_2O_5 es el anhídrido ácido del HNO_3:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq)$$

El anhídrido ácido del ácido nitroso, HNO_2, es el N_2O_3. El dióxido de nitrógeno, NO_2, produce ambos, HNO_3 y NO cuando reacciona con el agua. Pero el N_2O no es un anhídrido ácido en sentido estricto, está relacionado con el *ácido hiponitroso*, $H_2N_2O_2$ (HON═NOH), que produce N_2O y H_2O por descomposición.

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Entre los óxidos de nitrógeno, el N_2O (gas hilarante) tiene propiedades anestésicas y se utiliza en odontología y para paliar dolores durante el alumbramiento. El N_2O se ha utilizado también como gas propelente en latas presurizadas (como la nata) y para aumentar la potencia en motores de combustión. Esta aplicación del N_2O surge porque a altas temperaturas, como la de la cámara de combustión, dos moles de N_2O se descomponen en tres moles de N_2 y O_2. Este incremento del número de moles de gas aumenta la presión sobre el pistón del motor, produciendo una mayor aceleración.

Otros óxidos de nitrógeno son el NO_2, que se emplea en la fabricación del ácido nítrico; el N_2O_4 que se utiliza como oxidante en combustibles para cohetes; y el NO que es, quizás, el óxido de nitrógeno más importante, al menos desde el punto de vista biológico. Entre sus muchas funciones biológicas, el NO ayuda a proteger el corazón, estimula el cerebro y mata las bacterias. Se le ha llamado la «molécula milagro» porque ayuda a regular la salud de casi todas las células del cuerpo.

El descubrimiento del papel del NO en sistemas biológicos siguió una ruta muy tortuosa. En 1829, se descubrió que la trinitroglicerina, $C_3H_5(NO_3)_3$, un compuesto muy explosivo, ayudaba a dilatar los vasos sanguíneos y aliviaba los síntomas del ataque al corazón. Mas tarde, se descubrió la acetilcolina, $C_7H_{16}NO_2^+$, tenía efectos cardiovasculares

(a) (b)

▲ Estructuras de Lewis de **(a)** nitroglicerina, y **(b)** acetilcolina.

similares. Las estructuras de Lewis de estas dos moléculas se muestran en esta página. Sorprendentemente, la conexión entre ellas y su acción cardiovascular no se explicó hasta 1987. En ese año se publicaron dos trabajos por dos grupos de investigación distintos, uno dirigido por Louis Ignarro en los Estados Unidos y el otro por Salvador Moncada en el Reino Unido, demostrando que la conexión era la molécula de óxido nítrico, NO. Ahora se sabe que la acetilcolina hace liberar NO a las enzimas de la sangre, que a su vez, hace que otras enzimas relajen el músculo de los vasos. La trinitroglicerina se convierte en NO(g) por procesos metabólicos y el NO(g) actúa como un agente señalizador en los vasos sanguíneos y produce la relajación del músculo de los vasos.

La molécula de NO también está implicada en la respuesta humana a la infección. Cuando hay una infección, el sistema inmunitario produce NO y O_2^-. Estos dos radicales reaccionan para producir el anión peroxinitrito, ONO_2^-:

$$NO + O_2^- \longrightarrow O{=}N{-}O{-}O^-$$

El anión peroxinitrito es un oxidante fuerte y versátil que puede romper las estructuras de las células invasoras y matarlas. Con el tiempo, los aniones peroxinitrito en exceso isomerizan a inocuos aniones nitrato.

Una de las características interesantes de los óxidos de nitrógeno es que todos tienen energías Gibbs de formación *positivas*. Esto indica que los óxidos, como el $N_2O(g)$, son termodinámicamente inestables y la descomposición en sus elementos es espontánea en condiciones estándar.

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -208 \text{ kJ (a 298 K)} \tag{22.40}$$

En realidad, el $N_2O(g)$ es bastante estable a temperatura ambiente porque la descomposición tiene una energía de activación muy alta, aproximadamente 250 kJ mol^{-1}. A temperaturas más altas (aproximadamente 600 °C) la velocidad de descomposición se hace apreciable. La reacción (22.40) explica que el N_2O sea capaz de realizar la combustión, porque el $O_2(g)$ necesario para la misma se obtiene por descomposición del N_2O y se producen reacciones globales como las siguientes:

$$H_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow H_2O(l) + N_2(g)$$
$$Cu(s) + N_2O(g) \longrightarrow CuO(s) + N_2(g)$$

▲ Combustión de una malla de cobre en $N_2O(g)$.

Observe que uno de los productos de la combustión es el producto normal de la combustión y el otro es N_2.

El monóxido de nitrógeno (óxido nítrico) NO(g), se produce industrialmente por el método de Ostwald, en el que el $NH_3(g)$ se oxida en presencia de un catalizador:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,^\circ C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \tag{22.41}$$

▲ Un centavo de cobre reacciona con ácido nítrico (reacción 22.43). El color verde azulado de la disolución se debe a los iones Cu^{2+}(aq) y el color marrón rojizo al dióxido de nitrógeno, NO_2(g).

La oxidación del NH_3 a NO es la primera etapa en la conversión del NH_3 en diferentes compuestos nitrogenados.

Otra fuente de NO, generalmente no deseada, es la combustión a altas temperaturas, como la que ocurre en los motores de automóviles y en las plantas de producción de electricidad. Al mismo tiempo que el combustible se combina con oxígeno del aire para producir una alta temperatura; el N_2(g) y el O_2(g) en el aire caliente se combinan en cierto grado para formar NO(g).

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \qquad \textbf{(22.42)}$$

El dióxido de nitrógeno marrón, NO_2(g) se suele ver en reacciones del ácido nítrico. Un ejemplo es la reacción del Cu(s) con el HNO_3(aq) concentrado y moderadamente caliente.

$$Cu(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,NO_2(g) \qquad \textbf{(22.43)}$$

El papel clave del NO_2(g) en la formación del *smog* fotoquímico (*véase* la Sección 14.10) es de interés especial para los químicos de la atmósfera.

Ácido nítrico y nitratos La síntesis comercial del ácido nítrico no utiliza N_2O_5, como cabría esperar. Se produce en tres etapas; la primera, el proceso de Ostwald, se ha descrito anteriormente, después el NO(g) de la reacción (22.45) se recicla en la reacción (22.44).

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,°C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad \textbf{(22.41)}$$

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \textbf{(22.44)}$$

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g) \qquad \textbf{(22.45)}$$

▲ El papel de nitrocelulosa es utilizado por los magos por su combustión efectista. Se obtiene tratando papel con ácido nítrico y ácido sulfúrico. Este proceso convierte las fibras de celulosa en nitrocelulosa, que arde limpia y rápidamente.

El ácido nítrico se utiliza en la preparación de colorantes, drogas, fertilizantes (nitrato de amonio) y explosivos como la nitroglicerina, la nitrocelulosa y el trinitrotolueno (TNT). También se utiliza en metalurgia y en el reprocesado de combustible nuclear usado. El ácido nítrico ocupa la posición doce entre los productos químicos más producidos, en masa, en los Estados Unidos.

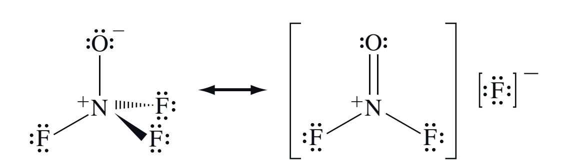
El ácido nítrico es también un buen agente oxidante. Por ejemplo, el cobre reacciona con HNO_3(aq) diluido, produciendo NO fundamentalmente, o con HNO_3(aq) concentrado, produciendo NO_2 (reacción 22.43). Con un metal más activo como el Zn, el producto de la reducción contiene N en su estado de oxidación más bajo, por ejemplo, NH_4^+. Los nitratos se obtienen por neutralización del ácido nítrico con la base adecuada.

Haluros de nitrógeno

El nitrógeno forma haluros con los elementos del grupo 17. El trifluoruro de nitrógeno, NF_3, se obtiene por fluoración del amoníaco en presencia de catalizador de Cu.

$$4\,NH_3(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow{Cu} NF_3(g) + 3\,NH_4F(s)$$

El trifluoruro de nitrógeno es un gas incoloro e inodoro, y es uno de los pocos compuestos de nitrógeno termodinámicamente estables con respecto a sus elementos ($\Delta_f G° = -83{,}3$ kJ mol^{-1}). Aunque el átomo de nitrógeno en el NF_3 tiene un par de electrones solitario, el NF_3 tiene muy poca tendencia a actuar como base de Lewis, a diferencia del amoníaco, pero puede reaccionar en fase gaseosa, con oxígeno para dar NF_3O, una molécula estable pero algo rara. En la molécula de NF_3O, el átomo de nitrógeno es el átomo central, y el enlace nitrógeno-oxígeno es mucho más corto que los enlaces nitrógeno-flúor. Se han propuesto las siguientes estructuras resonantes, y la de la derecha parece ser la que más contribuye.



El tricloruro de nitrógeno, NCl_3, al contrario que el trifluoruro, ni es un gas ni es estable. Es un líquido oleoso, amarillo y muy explosivo que debe ser manejado con cuidado. Su naturaleza explosiva se puede atribuir a su entalpía de formación endotérmica ($\Delta_f H° = 230{,}0$ kJ mol^{-1}) que indica que su descomposición en N_2(aq) y Cl_2(aq) es muy exotérmica y termodinámicamente favorable. El tricloruro de nitrógeno no se obtiene por reacción directa del N_2(aq) y Cl_2(aq) sino por la reacción del cloruro de amonio con cloro:

$$NH_4Cl(s) + 3\,Cl_2(g) \rightleftharpoons NCl_3(l) + 4\,HCl(g)$$

El equilibrio se desplaza a la derecha disolviendo el NCl_3 en un disolvente orgánico. Al contrario que el NF_3, el tricloruro de nitrógeno reacciona con agua para dar amoníaco:

$$NCl_3(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3\,HOCl(aq)$$

Esta reacción produce HOCl, un agente blanqueante, y por eso el tricloruro de nitrógeno se ha utilizado para blanquear harina. También se conocen el NBr_3 y el NI_3 que son incluso más reactivos y explosivos que el NCl_3 (más peligrosos de manipular). El NI_3 es tan inestable que detona al más leve contacto, incluso si se le toca con una pluma o se respira sobre él.

Hay otros dos fluoruros de nitrógeno, el N_2F_4 y el N_2F_2. Las estructuras de estas dos moléculas se muestran en la Figura 22.19. El tetrafluoruro de dinitrógeno, N_2F_4, se interconvierte en dos conformaciones, alternada y gauche, porque las dos unidades NF_2 pueden rotar independientemente alrededor del enlace N—N. (Encontraremos otra vez estas conformaciones en los Capítulos 26 y 27, de química orgánica). El difluoruro de dinitrógeno, N_2F_2, existe en dos formas geométricas, llamados isómeros geométricos, que no se transforman fácilmente el uno en el otro. Como el doble enlace no permite el giro interno de la molécula alrededor del enlace nitrógeno-nitrógeno, el N_2F_2 forma o bien el isómero *cis* o bien el isómero *trans*. El isómero *cis* tiene los dos átomos de flúor del mismo lado del doble enlace, mientras que el isómero *trans* tiene los átomos de flúor en lados opuestos del doble enlace. (Veremos de nuevo este tipo de isomería en el Capítulo 26.)

Alotropía del fósforo

El *fósforo blanco* es un sólido blanco, con aspecto de cera y fosforescente (los materiales fosforescentes resplandecen en la oscuridad) que puede cortarse con un cuchillo. El fósforo blanco no conduce la electricidad, puede encenderse espontáneamente en el aire (por este motivo se almacena sumergido en agua) y es insoluble en agua, pero soluble en algunos disolventes polares como el CS_2. Este sólido tiene como unidades básicas estructurales moléculas de P_4 (*véase* la Figura 22.20a). Las moléculas de P_4 son tetraédricas con un átomo de P en cada vértice. Los enlaces fósforo-fósforo en el P_4 parecen implicar el solapamiento de orbitales 3*p* casi exclusivamente. Este solapamiento normalmente conduce a ángulos de 90°, pero en el P_4, los ángulos de enlace P—P—P son de 60°. Se dice que estos enlaces están en tensión, y como cabría esperar, las especies con enlaces en tensión son reactivas.

Alternada Gauche
(a)

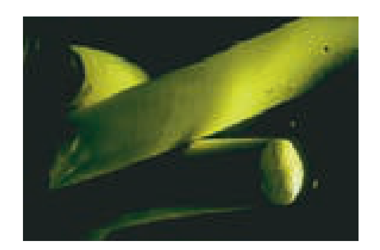
Cis Trans
(b)

◀ FIGURA 22.19
Estructuras del N_2F_4 y N_2F_2
(a) En la conformación alternada del N_2F_4, los pares solitarios de los átomos de nitrógeno están diametralmente opuestos. La conformación gauche se obtiene por rotación de 60° de uno de los grupos NF_2. (b) Como el doble enlace impide girar libremente alrededor del doble enlace nitrógeno-nitrógeno, hay dos isómeros geométricos en la molécula F—N═N—F.

60°

(a) Fósforo blanco **(b)** Fósforo rojo

▲ FIGURA 22.20
Dos formas del fósforo
(a) Estructura del fósforo blanco: la molécula de P_4. **(b)** Estructura del fósforo rojo.



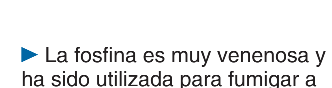
▲ El resplandor del fósforo blanco dio nombre a este elemento: *phos*, luz y *phorus*, traer. El sólido tiene una presión de vapor relativamente alta y el resplandor se produce al reaccionar lentamente el vapor de fósforo y el oxígeno del aire.

Cuando el fósforo blanco se calienta hasta alrededor de 300 °C, fuera del contacto del aire, se transforma en el *fósforo rojo*. Parece ser que se rompe un enlace P—P por cada molécula de P_4 y los fragmentos resultantes se unen formando largas cadenas (*véase* la Figura 22.20b). El P rojo es menos reactivo que el blanco. Como el fósforo rojo y el blanco tienen una disposición atómica distinta en sus unidades estructurales básicas, ambos son formas alotrópicas del fósforo, en vez de diferentes fases sólidas. El fósforo blanco y el fósforo rojo se muestran en la fotografía a continuación. El punto triple del fósforo rojo es 590 °C y 43 atm. Por tanto, el fósforo rojo se sublima sin fundirse (aproximadamente a 420 °C).

A pesar de que el P blanco es la forma obtenida al condensar $P_4(g)$ y que la transformación de P blanco en P rojo es un proceso muy lento a temperatura ambiente, el P rojo es realmente la forma más estable termodinámicamente a 298,15 K. Sin embargo, al P blanco se le asignan valores de 0 para $\Delta_f H°$ y $\Delta_f G°$, y para el P rojo estos valores son negativos.

Compuestos de fósforo

En el Capítulo 28 veremos que los compuestos de fósforo son esenciales para los organismos vivos. Pero también hay una importante química inorgánica del fósforo que es la que estudiamos en esta sección.



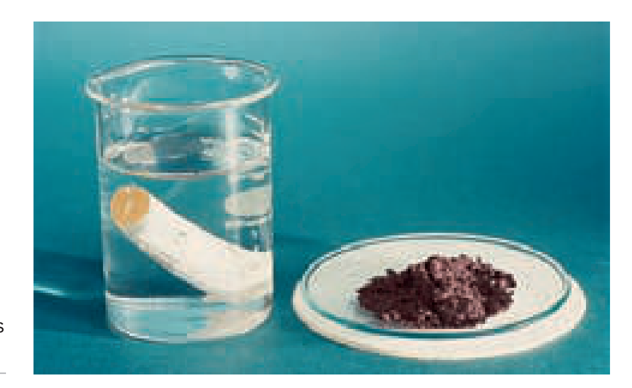
► La fosfina es muy venenosa y ha sido utilizada para fumigar a roedores e insectos.

Fosfina El compuesto más importante del fósforo y el hidrógeno es la fosfina, PH_3. Este compuesto es similar al amoníaco, actuando como una base y formando compuestos de fosfonio (PH_4^+). Al contrario que el amoníaco, el PH_3 es térmicamente inestable. La fosfina se produce por dismutación del P_4 en medio básico.

$$P_4(s) + 3\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$$

Tricloruro de fósforo Otro compuesto de fósforo(III) es el *tricloruro de* fósforo, PCl_3. Una reacción típica del PCl_3 es la hidrólisis que produce los ácidos clorhídrico y fosforoso.

$$PCl_3(l) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H_3O^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$



► El fósforo blanco y el fósforo rojo son formas alotrópicas del fósforo.

El PCl_3 es el haluro de fósforo más importante y a partir de él pueden obtenerse muchos compuestos de fósforo(III). El PCl_3 se obtiene por reacción directa del Cl_2(g) con fósforo elemental. Aunque puede que nunca vea el PCl_3, los productos químicos obtenidos a partir de él están en todas partes: jabones y detergentes, plásticos y caucho sintético, nylon, aceites para motores e insecticidas y herbicidas. Se pueden sustituir uno o más átomos de cloro del PCl_3 por una gran variedad de grupos orgánicos dando una familia de compuestos semejantes a la fosfina. Estos compuestos son buenas bases de Lewis y pueden actuar como ligandos en la formación de iones complejos.

Por reacción de Cl_2 con PCl_3 en tetraclorometano (CCl_4), se obtiene el haluro PCl_5. En fase gaseosa, el PCl_5 está formado por moléculas discretas de forma bipiramidal trigonal. En el estado sólido, existe como $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, cuyos iones son tetraédrico y octaédrico, respectivamente.

22.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En fase sólida, el PCl_5 forma PCl_4^+ y PCl_6^-. Sin embargo, el PBr_5 forma PBr_4^+ y Br^-. Sugiera una razón para esta diferencia de estructuras.

Óxidos de fósforo Las fórmulas más simples que se pueden escribir para los óxidos que tienen fósforo en los estados de oxidación +3 y +5 son: P_2O_3 y P_2O_5, respectivamente. Los nombres que les corresponden son «trióxido de fósforo» y «pentóxido de fósforo». Sin embargo, P_2O_3 y P_2O_5 son solo fórmulas empíricas. Las fórmulas moleculares verdaderas de los óxidos son el doble de las ya escritas, es decir, P_4O_6 y P_4O_{10}.

La estructura de ambos óxidos se basa en el tetraedro de P_4 y por ello deben tener *cuatro* átomos de P, y no solo dos. Como se muestra en la Figura 22.21(a), en el P_4O_6 un átomo de O hace de puente entre cada par de átomos de P del tetraedro P_4, lo que significa que hay *seis* átomos de O por cada tetraedro P_4. En el P_4O_{10}, además de los seis átomos de O de los puentes, hay un átomo de O unido a cada átomo de P del vértice como se muestra en la Figura 22.21(b). Esto significa que hay en total *diez* átomos de O por cada tetraedro P_4.

La reacción del P_4 con una cantidad limitada de O_2(g) produce P_4O_6, y si se utiliza un exceso de O_2(g), se obtiene P_4O_{10}. Ambos óxidos reaccionan con el agua para dar oxoácidos, ambos son *anhídridos ácidos*.

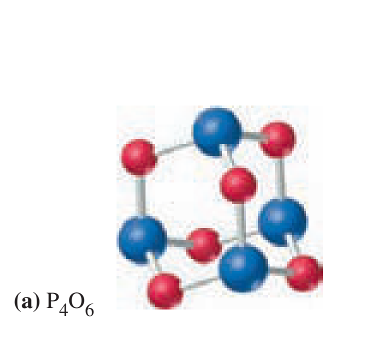
$$\underset{}{P_4O_6(l) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido fosforoso}}{4\,H_3PO_3(aq)}} \qquad P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido fosfórico}}{4\,H_3PO_4(aq)} \qquad \textbf{(22.46)}$$

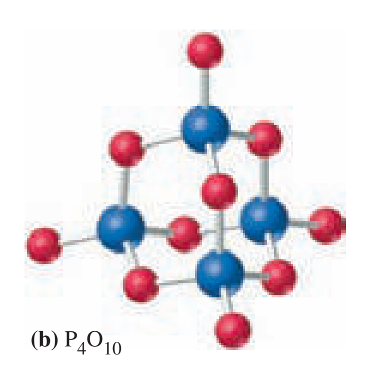
La similitud de las fórmulas del ácido fósforico (H_3PO_4) y fosforoso (H_3PO_3) nos invita a pensar que son compuestos similares, pero son muy diferentes en varios sentidos. Las estructuras y los mapas de potencial electrostático se muestran en la página siguiente. En el H_3PO_4, el átomo de P está unido a 4 átomos de O y cada H está unido a un átomo de oxígeno, pero en el H_3PO_3, el átomo de P está unido a 3 átomos de O y un H. Todos los hidrógenos del ácido fósforico se disocian y el ácido fósforico es un ácido triprótico, mientras que en el H_3PO_3, solo se disocian dos átomos de H y el ácido fosforoso es un ácido diprótico.

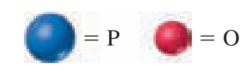
◀ Los átomos de H que se disocian en los oxoácidos son los que están unidos de la forma E—O—H. *Véase* la Sección 16.8.

22.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

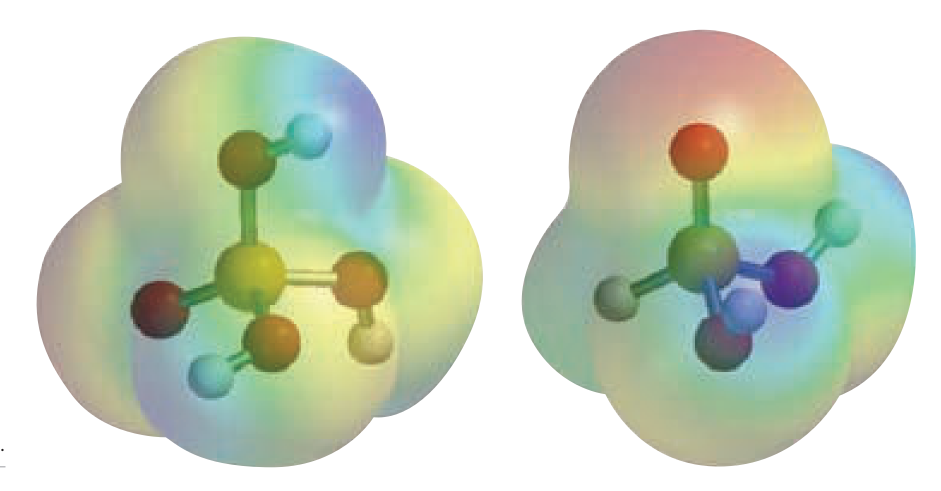
Escriba la fórmula estructural del ácido fosfórico y del ácido fosforoso. Las fórmulas estructurales se han estudiado en la Sección 3.1.


(a) P_4O_6


(b) P_4O_{10}



◀ FIGURA 22.21
Estructuras moleculares del P_4O_6 y P_4O_{10}



► Ácidos fosfórico y fosforoso.

Ácido fosfórico El ácido fosfórico, H_3PO_4, ocupa el séptimo lugar entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos, con una producción anual superior a 13 millones de toneladas. Se utiliza principalmente para obtener fertilizantes, pero también se utiliza para tratar metales haciéndolos más resistentes a la corrosión. El ácido fosfórico tiene muchas aplicaciones en la industria alimentaria; se emplea para preparar levaduras químicas y cereales instantáneos, en la fabricación de queso, para curar jamones y para hacer amargos los refrescos.

Si se combinan P_4O_{10} y H_2O con la razón molar 1:6 según la reacción (22.46), el producto líquido debería ser H_3PO_4 puro, es decir, H_3PO_4 al 100 por cien, un compuesto denominado ácido *ortofosfórico*. Sin embargo, un análisis del líquido indica que solo tiene aproximadamente el 87,3 por ciento de H_3PO_4. El fósforo «que falta» está en el líquido pero como $H_4P_2O_7$, un compuesto denominado ácido *difosfórico* o *pirofosfórico*. Se forma una molécula de ácido difosfórico cuando se elimina una molécula de H_2O entre dos moléculas de ácido ortofosfórico, como se muestra en la Figura 22.22. Si se une una tercera molécula de ácido ortofosfórico eliminándose otra molécula de H_2O, el producto es el ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$, y así sucesivamente. Las estructuras de cadenas de ácido fosfórico se denominan en su conjunto ácidos *polifosfóricos* y sus sales se denominan *polifosfatos*. Hay dos derivados de los ácidos polifosfóricos especialmente importantes que están en los organismos vivos y se denominan ADP y ATP. La letra A del acrónimo se refiere a la adenosina, una combinación de una base orgánica denominada adenina y un azú-

Ácido ortofosfórico
H_3PO_4

Ácido difosfórico
(ácido pirofosfórico)
$H_4P_2O_7$

Ácido trifosfórico
$H_5P_3O_{10}$

▲ FIGURA 22.22
Formación de los ácidos polifosfóricos
Los puentes P—O—P se forman por eliminación de moléculas de H_2O.

car con cinco carbonos denominado ribosa. Si esta combinación de la adenosina se une a un ion difosfato, el producto es ADP, difosfato de adenosina. Si se une un ion fosfato al ADP se obtiene ATP, trifosfato de adenosina. En el Capítulo 28 se describen con más detalle estos polifosfatos.

La mayor parte del ácido fosfórico se obtiene por reacción entre el ácido sulfúrico y el apatito. La reacción química es la siguiente:

$$\underset{\text{fluorapatito}}{3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2(s)} + 10\,H_2SO_4(\text{aq conc}) + 20\,H_2O(l) \longrightarrow 6\,H_3PO_4(aq) + \underset{\text{yeso}}{10\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O(s)} + 2\,HF(aq) \qquad \textbf{(22.47)}$$

El HF se convierte en Na_2SiF_6, que es insoluble, y el yeso formado se filtran junto con otras impurezas insolubles. El ácido fosfórico se concentra por evaporación. El ácido fosfórico obtenido mediante este «proceso húmedo» contiene una gran variedad de iones metálicos como impurezas y es de color verde oscuro o marrón. Sin embargo, es adecuado para fabricar fertilizantes y para procesos metalúrgicos.

Si se utiliza el H_3PO_4 de la reacción (22.47) en vez del H_2SO_4 para tratar el apatito, el producto principal es el dihidrógeno fosfato de calcio, un fertilizante que contiene del 20 al 21 por ciento de P y que se comercializa bajo el nombre de *superfosfato triple.*

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2(s) + 14\,H_3PO_4(\text{aq conc}) + 10\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{superfosfato triple}}{10\,Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s)} + 2\,HF(aq) \qquad \textbf{(22.48)}$$

Un problema medioambiental relacionado con el fósforo

Los fosfatos se utilizan abundantemente como fertilizantes porque el fósforo es un nutriente indispensable para el crecimiento de las plantas. Esta utilización masiva de fertilizantes puede conducir a la contaminación por fosfatos de lagos, estanques y arroyos, provocando una explosión del crecimiento excesivo de plantas, especialmente algas. Las algas consumen el oxígeno del agua, llegando a morir los peces. Este tipo de cambio, que ocurre en lagos y arroyos de agua dulce como resultado de su enriquecimiento en nutrientes, se denomina **eutrofización**. Es un proceso natural que tiene lugar en períodos de tiempo geológicos, pero puede ser acelerado en gran medida por la actividad humana como se muestra en la fotografía al margen.

▲ La eutrofización natural de un lago se acelera en gran medida por los fosfatos procedentes de las aguas residuales y los restos de fertilizantes utilizados en agricultura.

Las fuentes naturales de nutrientes de las plantas incluyen los restos de animales, la descomposición de materia orgánica muerta y la fijación natural de nitrógeno. Las fuentes resultantes de la actividad humana incluyen los residuos industriales y los líquidos procedentes de las plantas municipales de tratamiento de aguas residuales, además de los restos de fertilizantes. Una manera de disminuir la aportación de fosfatos al medio ambiente es eliminándolos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Al procesar esta agua, los polifosfatos se degradan a ortofosfatos por acción bacteriana. Entonces se precipitan los ortofosfatos ya sea como fosfatos de hierro(III), fosfatos de aluminio o como fosfato de calcio o hidroxiapatito $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$. La precipitación se lleva a cabo generalmente mediante sulfato de aluminio, cloruro de hierro(III) o hidróxido de calcio (cal apagada). En una planta de tratamiento moderna bien equipada pueden eliminarse de las aguas residuales hasta el 98 por ciento de los fosfatos.

22.6 El hidrógeno; un elemento excepcional

El primer período tiene solo dos elementos: el hidrógeno y el helio. El hidrógeno es bastante reactivo pero el helio es inerte. En el caso del helio no hay dificultad para relacionar la estructura electrónica y las propiedades químicas con las de los otros gases nobles del grupo 18. Por el contrario, las propiedades físicas y químicas del hidrógeno no se pueden relacionar con ninguno de los grupos de la tabla periódica. El hidrógeno es realmente único y es mejor considerarlo por separado.

La configuración electrónica en el estado fundamental de un átomo de hidrógeno ($1s^1$) es similar a la de los metales alcalinos (ns^1), por lo que parece lógico colocarlo en el grupo 1. Pero esta situación sugiere que el hidrógeno debe tener propiedades similares a los metales alcalinos y esto no es cierto. Los átomos de los metales alcalinos tienden a formar iones M^+. Aunque existe el ion H^+ en la química ácido-base, el átomo de hidrógeno tiene una mayor tendencia a formar un enlace covalente a través de un par de electrones compartidos. La configuración electrónica del hidrógeno también recuerda la de los halógenos porque le falta solo un electrón para alcanzar la configuración de gas noble, pero a diferencia de los halógenos, el hidrógeno raramente forma el ion H^-, excepto con los metales más activos.

En otros aspectos el hidrógeno es como los elementos del grupo 14, porque ambos tienen la capa de valencia semillena y valores de electronegatividad similares. Los grupos H— y CH_3— tienen un electrón desapareado y pueden formar compuestos como LiH y $LiCH_3$. A pesar de todo esto, es mejor tratar aparte al hidrógeno.

Piense lo importante que ha sido el hidrógeno en el estudio de la química. John Dalton basó las masas atómicas en la unidad para el átomo de hidrógeno. Humphry Davy (1810) propuso que el hidrógeno era el elemento clave en los ácidos. En el Capítulo 8 se ha visto que los estudios teóricos del átomo de H nos proporcionan la visión moderna de la estructura atómica. En el Capítulo 11 hemos encontrado que la molécula de H_2 era el punto de partida de las teorías de enlace modernas. Además de este significado teórico, el hidrógeno es también de gran importancioa práctica, como se verá en esta Sección.

Estado natural y obtención

El hidrógeno es un componente menor de la atmósfera, aproximadamente 0,5 ppm en la superficie de la tierra. A altitudes por encima de 2500 km, la atmósfera es prácticamente hidrógeno atómico a muy baja presión. En el universo como un todo, el hidrógeno constituye un 90 por ciento de los átomos y el 75 por ciento de la masa. En la Tierra, *el hidrógeno aparece en más compuestos que ningún otro elemento*.

El elemento libre se puede obtener fácilmente, pero solo a partir de unos pocos compuestos. Nuestra primera elección puede ser el H_2O, el compuesto de hidrógeno más abundante. Para extraer el hidrógeno del agua es necesario reducir el estado de oxidación del H de +1 en el H_2O a 0 en el H_2. Esto requiere un agente *reductor* apropiado, como el carbono (carbón o coque), monóxido de carbono o un hidrocarburo, es particular, metano (gas natural). De las reacciones siguientes, las dos primeras se denominan reacciones del **gas de agua**, y son la forma de obtener gases combustibles, CO y H_2, a partir de vapor de agua.

Reacciones del gas de agua $$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \quad \textbf{(22.49)}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \quad \textbf{(22.50)}$$

Rectificación del metano $$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Otra fuente de $H_2(g)$ es como un subproducto en el refino del petróleo.

A menudo se utilizan métodos en el laboratorio que no son comercialmente viables. La electrólisis del agua es un método de laboratorio para producir pequeñas cantidades de $H_2(g)$. Otro método es la reacción de metales activos (*véase* la Tabla 5.3) en medio ácido, un ejemplo de este tipo se da a continuación:

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Compuestos de hidrógeno

El hidrógeno forma compuestos binarios, llamados **hidruros**, con la mayor parte de los elementos. Los hidruros binarios se suelen agrupar en tres grandes categorías: covalentes, iónicos y metálicos. Los *hidruros covalentes* son los formados entre el hidrógeno y los no metales. Algunos de estos hidruros son moléculas simples que se pueden for-

mar por unión directa del hidrógeno y el segundo elemento. A continuación se dan dos ejemplos:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$$
$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

Los *hidruros iónicos* están formados por el hidrógeno y los metales más activos, particularmente los de los grupos 1 y 2. En estos compuestos el hidrógeno se encuentra como *ion* hidruro, H^-.

$$\underset{\text{(M es cualquier metal del grupo 1)}}{2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s)} \qquad \underset{\text{(M es Ca, Sr, o Ba)}}{M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)}$$

Los hidruros iónicos reaccionan vigorosamente con agua para producir $H_2(g)$. El CaH_2, un sólido gris, se ha utilizado como fuente portátil de $H_2(g)$ para llenar globos meteorológicos.

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\,H_2(g) \qquad \textbf{(22.51)}$$

La reacción entre el CaH_2 y el agua se muestra al margen.

▲ **Reacción del CaH_2 con agua**
El color rosa se debe al indicador fenolftaleína que se ha añadido al agua para demostrar la producción de $Ca(OH)_2$ en la reacción (22.51).

Los hidruros metálicos tienen un papel muy importante en química orgánica. Por ejemplo, el CaH_2 se utiliza para eliminar el agua de los disolventes orgánicos porque reacciona fácilmente con agua. El hidruro de sodio (NaH) se utiliza como base fuerte en la síntesis de muchos compuestos orgánicos. El hidruro de litio (LiH) se utiliza para obtener el hidruro de aluminio y litio ($LiAlH_4$) que es un potente agente reductor utilizado en química orgánica (*véase* la Sección 28.4).

Los *hidruros metálicos* son los formados con los elementos de transición de los grupos 3 a 12. Una característica de estos hidruros es que en muchos casos son *no estequiométricos*; es decir, la relación de átomos de H a átomos del metal es variable, no es constante. Esto sucede porque los átomos de H pueden entrar en los huecos entre los átomos del metal en la red cristalina y llenar parte de ellos, pero no todos.

Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno no está en la lista de los productos químicos más producidos, porque solamente se comercializa un pequeño porcentaje del producido. La mayor parte se produce y consume en el mismo lugar. En este sentido, la aplicación más importante es la fabricación de amoníaco, (aproximadamente el 42 por ciento) mediante la reacción (22.35). La siguiente aplicación en importancia es el refino del petróleo (aproximadamente el 38 por ciento) donde se produce en unas operaciones y se consume en otras, como en la producción de componentes de la gasolina de alto octanaje, a partir de diisobutileno.

$$\underset{\text{Diisobutileno}}{\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ CH_3 & - & C & - & C & = & C - CH_3 \\ & & | & & | & & | \\ & & CH_3 & & H & & CH_3 \end{array}} + H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} \underset{\text{Isooctano}}{\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & H & & H \\ & & | & & | & & | \\ CH_3 & - & C & - & C & - & C - CH_3 \\ & & | & & | & & | \\ & & CH_3 & & H & & CH_3 \end{array}}$$

En reacciones similares, llamadas **reacciones de hidrogenación**, los átomos de hidrógeno, en presencia de un catalizador, se pueden añadir a los dobles y triples enlaces de otras moléculas. Este tipo de reacción convierte, por ejemplo, el ácido oléico líquido, $C_{17}H_{33}COOH$, en ácido esteárico sólido, $C_{17}H_{35}COOH$.

$$\underset{\text{Ácido oléico}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH} + H_2(g) \xrightarrow{Ni} \underset{\text{Ácido esteárico}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH} \qquad \textbf{(22.52)}$$

▲ Los aceites vegetales líquidos contienen largas cadenas con algunos dobles enlaces carbono-carbono. Cuando se hidrogenan algunos de los dobles enlaces para convertirlos en enlaces simples, el resultado es un sólido «aceite vegetal parcialmente hidrogenado».

Reacciones similares sirven para convertir aceites que contienen dobles enlaces carbono-carbono, como los aceites vegetales, en grasas sólidas o semisólidas, como la manteca que se muestra al margen.

TABLA 22.15 Aplicaciones del hidrógeno

Síntesis de:
amoníaco, NH_3
cloruro de hidrógeno, HCl
metanol, CH_3OH
Reacciones de hidrogenación en:
refino del petróleo
conversión de aceites en grasas
Reducción de óxidos metálicos, como los de hierro, cobalto, níquel, cobre, wolframio y molibdeno
Corte y soldadura de metales con sopletes atómicos y de oxígeno-hidrógeno
Combustible de cohetes, normalmente $H_2(l)$ en combinación con $O_2(l)$
Celdas de combustible para generar electricidad, en combinación con $O_2(g)$

Otro proceso importante que requiere hidrógeno es la síntesis del alcohol metílico (metanol), un combustible alternativo.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3OH(g)$$

El gas hidrógeno es un excelente agente reductor y en algunos casos se utiliza para extraer metales de los óxidos de sus menas. Por ejemplo, la siguiente reacción se utiliza a 850 ° C, para producir wolframio metálico a partir de su óxido:

$$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\,H_2O(g)$$

La Tabla 22.15 muestra estas aplicaciones del hidrógeno y algunas otras.

El hidrógeno y el medio ambiente. La economía del hidrógeno

A medida que contemplamos el eventual agotamiento de los combustibles fósiles, el hidrógeno emerge como un medio atractivo para almacenar, transportar y usar energía. Por ejemplo, si un automóvil quema hidrógeno en vez de gasolina, sus gases de combustión no contaminan. La autonomía de los aviones supersónicos podría aumentar usando hidrógeno líquido como combustible. Un avión hipersónico (el avión espacial) también podría ser posible. Como se ha visto en el Capítulo 20, una aplicación del hidrógeno que ya se utiliza, consiste en combinar H_2 y O_2 para formar H_2O en una celda electroquímica de combustible, que convierte la energía química directamente en electricidad. La subsiguiente transformación de energía eléctrica a energía mecánica (trabajo) se puede hacer mucho más eficientemente que la conversión de calor en energía mecánica.

La dificultad principal está en encontrar una fuente barata de hidrógeno y un procedimiento efectivo de almacenarlo. Una posibilidad es obtener hidrógeno por electrólisis de agua del mar, pero esta posibilidad requiere una fuente abundante de energía, quizás la energía de fusión nuclear si se puede desarrollar. Otra alternativa es la descomposición térmica del agua. El problema es que incluso a 2000 °C, el agua solo se descompone un 1 por ciento. Lo que se necesita es un ciclo termoquímico, una serie de reacciones que tengan por reacción global: $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$. Idealmente, ninguna reacción del ciclo debe requerir muy alta temperatura. Otra alternativa sería estudiar el uso de la energía solar para descomponer el agua: la fotodescomposición.

El almacenamiento del gas hidrógeno es difícil por el volumen que ocupa el gas. Cuando se licúa, ocupa mucho menos volumen pero debido a su bajo punto de ebullición (−253 °C), el $H_2(l)$ debe almacenarse a muy baja temperatura. Además, el hidrógeno debe mantenerse fuera del contacto con el oxígeno o el aire, con los que forma mezclas explosivas. Una posibilidad sería disolver $H_2(g)$ en un metal o aleación metálica, como una aleación hierro-titanio. El gas se libera por suave calentamiento.

En un automóvil, este sistema de almacenamiento podría sustituir al tanque de gasolina. El calor necesario para liberar el hidrógeno del metal vendría de los gases de combustión.

Si se resuelven los problemas descritos, el hidrógeno no solo podría sustituir a la gasolina como combustible para el transporte, sino que podría sustituir al gas natural en las calefacciones. Como el H_2 es un buen agente reductor, podría sustituir al carbono (como carbón o coque) en procesos metalúrgicos y, naturalmente, habría hidrógeno abundante para la reacción con N_2 para producir NH_3 en la fabricación de fertilizantes. La combinación de todos estos posibles usos del hidrógeno sería un cambio fundamental de nuestro modo de vida y surgiría lo que se ha dado en llamar una **economía del hidrógeno**.

www.masteringchemistry.com

El ozono juega un importante papel protegiendo la vida en la Tierra porque absorbe la potencialmente dañina radiación ultravioleta y también ayuda a mantener el balance de calor en la atmósfera. El Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 22, en la página web del Mastering Chemistry se titula «La capa de ozono y su papel medioambiental», y discute las reacciones de producción y destrucción de ozono en la atmósfera y su impacto sobre las actividades humanas.

Resumen

22.1 Tendencias periódicas en el enlace El enlace de los fluoruros cambia de iónico a covalente a medida que nos movemos de izquierda a derecha en la tabla periódica. En la transición de enlace iónico a covalente se pasa por un grupo de elementos que reaccionan con flúor para dar compuestos de red covalente. El enlace de los óxidos presenta una situación similar. El carácter ácido base de los óxidos también cambia a medida que nos movemos de izquierda a derecha en la tabla periódica. Los óxidos de los elementos metálicos (a la izquierda de la tabla periódica) son generalmente básicos y los óxidos de los elementos no metálicos son generalmente ácidos. Entre los dos extremos están los óxidos anfóteros derivados de algunos de los elementos de los grupos 2 y 13.

22.2 Grupo 18. Los gases nobles Los **gases nobles** (grupo 18) forman muy pocos compuestos. La química de este grupo se concentra en los compuestos de xenón y los dos elementos más electronegativos, el F y el O.

22.3 Grupo 17. Los halógenos Los **halógenos** (grupo 17) se encuentran entre los elementos más reactivos, formando compuestos con todos los elementos de la tabla periódica. Los diagramas de potenciales de electrodo sirven para resumir la química de oxidación-reducción de un elemento, y se presentan para todos los estados de oxidación del cloro. A menudo, los potenciales de electrodo para un proceso de reducción no contemplado en un diagrama, pueden obtenerse por medio de cálculos basados en al ecuación: $\Delta G° = -nFE°$. Los oxoácidos y los oxoaniones de cloro se estudian teniendo en cuenta sus métodos de obtención, sus propiedades ácido-base, su fuerza como agentes oxidantes o reductores y sus estructuras. En este grupo se observan algunas diferencias entre el primero y los otros miembros del grupo de la tabla periódica. Así por ejemplo, se observa la imposibilidad del flúor para formar oxoácidos estables. Los últimos miembros del grupo forman compuestos **interhalogenados**, como el ICl, e iones **polihaluro** como el I_3^-.

22.4 Grupo 16. La familia del oxígeno La familia del oxígeno (grupo 16) comprende dos no metales muy reactivos (O y S), dos metaloides (Se y Te) y un metal (Po). De nuevo se observan diferencias en las propiedades del primero y el segundo miembro de este grupo. La capacidad de formar fuertes enlaces π con los orbitales $2p$ del oxígeno contrasta con el enlace simple de las estructuras en cadena que prefiere el azufre. El azufre se extrae del subsuelo mediante el **proceso Frasch**. El azufre forma ácidos importantes como el H_2SO_4 y H_2SO_3. La sal $NaHSO_4$ es un ejemplo de **sal ácida** puesto que el anión HSO_4^- tiene un protón disociable.

22.5 Grupo 15. La familia del nitrógeno La familia del nitrógeno (grupo 15) muestra una progresión de las propiedades no metálicas a metálicas dentro del grupo. La química del nitrógeno y del fósforo es amplia y diversa. Las sales de amonio del ácido nítrico se usan como fertilizantes. Los iones fosfato son también importantes como fertilizantes y en los seres vivos como ADP y ATP. Además, los fosfatos están implicados en un proceso de contaminación llamado **eutrofización**.

22.6 El hidrógeno; un elemento excepcional El hidrógeno es un elemento único que no encaja en ningún grupo. El hidrógeno puede encontrarse como H^+(aq) en disolución acuosa y como H^- en los **hidruros**, por ejemplo NaH(s). El hidrógeno es un buen agente reductor que puede ser utilizado en **reacciones de hidrogenación** (Ecuación 22.52). El hidrógeno se puede obtener a partir del agua por electrólisis y también por la reacción del **gas de agua** (Ecuación 22.49). El gas hidrógeno es potencialmente un medio muy prometedor y no contaminante para almacenar, transportar y utilizar energía y puede protagonizar la llamada **economía del hidrógeno**.

Ejemplo de recapitulación

Las disoluciones de tiosulfato de sodio deben prepararse cuidadosamente para poder ser utilizadas en química analítica. Debe evitarse especialmente que las disoluciones se vuelvan ácidas. En disoluciones fuertemente ácidas el ion tiosulfato se dismuta en $SO_2(g)$ y $S_8(s)$.

▲ Descomposición del ion tiosulfato
Cuando se acidifica una disolución acuosa de $Na_2S_2O_3$, el azufre formado está inicialmente en estado coloidal (derecha).

Demuestre que la dismutación del ion $S_2O_3^{2-}(aq)$ es espontánea en condiciones estándar y en medio ácido y no lo es en medio básico.

Planteamiento

Comience por escribir las semiecuaciones y ecuación global para la reacción de desproporción o dismutación. Determine E°_{cel} para la reacción y establezca si es espontánea en medio ácido y condiciones estándar. A continuación, establezca cualitativamente si la reacción será más espontánea o menos espontánea en medio básico.

Resolución

Base la ecuación global en la descripción de la reacción que se acaba de dar.

Reducción:

$$4\,S_2O_3^{2-}(aq) + 24\,H^+(aq) + 16\,e^- \longrightarrow S_8(s) + 12\,H_2O(l)$$

Oxidación:

$$4\{S_2O_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H^+(aq) + 4\,e^-\}$$

Global:

$$8\,S_2O_3^{2-}(aq) + 16\,H^+(aq) \longrightarrow S_8(s) + 8\,SO_2(g) + 8\,H_2O(l) \qquad \textbf{(22.53)}$$

Utilice los datos de la Figura 22.13 para determinar E°_{cel} para la reacción (22.53). Esta figura proporciona el valor de E° para la semirreacción de reducción (0,465 V), pero no para la oxidación. Para obtener este valor de E° hay que utilizar el método del Ejemplo 22.1 con datos de la Figura 22.13, es decir, la suma de la semiecuación

$$4\,SO_2(g) + 4\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -6FE^\circ = -6F \times 0{,}507\ \text{V}$$

y la semiecuación

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,S_2O_3^{2-}(aq)$$
$$\Delta G^\circ = -2FE^\circ = -2F \times 0{,}080\ \text{V}$$

conduce a la semiecuación deseada y a su valor de E°.

$$4\,SO_2(g) + 4\,H^+(aq) + 8\,e^- \longrightarrow 2\,S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -F[(6 \times 0{,}507) + (2 \times 0{,}080)]\ \text{V}$$
$$\Delta G^\circ = -8FE^\circ = -F(3{,}202)\ \text{V}$$
$$E^\circ = (3{,}202/8)\ \text{V} = 0{,}400\ \text{V}$$

Ahora podemos calcular E°_{cel} para la reacción (22.53).

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación})$$
$$= 0{,}465\ \text{V} - 0{,}400\ \text{V} = 0{,}065\ \text{V}$$

La dismutación es espontánea en condiciones estándar y medio ácido.

El aumento de $[OH^-]$, que es lo que sucedería al hacer la disolución básica, implica una disminución de $[H^+]$. De hecho, $[OH^-] = 1$ M, corresponde a $[H^+] = 1 \times 10^{-14}$ M. Como la Ecuación (22.53) tiene $H^+(aq)$ en el lado *izquierdo* de la ecuación, una disminución de $[H^+]$ favorece la reacción *inversa* (principio de Le Châtelier). En algún momento antes de que la disolución se haga básica, la reacción directa deja de ser espontánea.

Conclusión

Este cálculo demuestra de forma cualitativa que el $S_2O_3^{2-}(aq)$ es estable en medio básico, y se dismuta espontáneamente en medio ácido. Para determinar el pH al que la dismutación empieza a ser espontánea, se puede usar la ecuación de Nernst, como en el Ejercicio 100.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Con la información de la Figura 22.17 decida si el anión nitrito, NO_2^-, se dismuta espontáneamente, en medio básico, en NO_3^- y NO. Suponga condiciones estándar.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Se dismuta espontáneamente el HNO_2 en NO_3^- y NO, en medio ácido? Suponga condiciones estándar. (*Sugerencia*: utilice los datos de la Figura 22.17.)

Ejercicios

Tendencias periódicas en el enlace y carácter ácido-base de los óxidos

1. Escriba la fórmula del fluoruro estable de cada uno de los siguientes elementos: Li, Be, B, C, N y O. Describa la variación del enlace en estos fluoruros, al movernos de izquierda a derecha a lo largo del período.

2. El flúor es capaz de estabilizar elementos en estados de oxidación altos. Escriba la fórmula del fluoruro de estado de oxidación más alto que sepa existe, de cada uno de los siguientes elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S y Cl. Describa la variación del enlace al movernos de izquierda a derecha a lo largo del período.

3. Los óxidos de fósforo(III), antimonio(III) y bismuto(III) son: P_4O_6, Sb_4O_6 y Bi_2O_3. Solamente uno de ellos es anfótero. ¿Cuál es el anfótero? ¿Cuál de los tres es el más ácido? ¿Cuál es más básico?

4. Los óxidos de selenio(IV) y teluro(IV) son SeO_2 y TeO_2. Uno de ellos es anfótero y el otro es ácido. ¿Cuál es cuál?

Los gases nobles

5. Una botella de gases de 55 L contiene Ar a 145 atm y 26 °C. ¿Cuál es el mínimo volumen de aire en condiciones estándar que ha sido necesario licuar y destilar para producir este Ar? El aire contiene 0,934 por ciento en volumen de Ar.

6. Algunas fuentes de gas natural contienen un 8 por ciento en volumen de He. ¿Cuántos litros de este gas natural, medidos en condiciones estándar, hay que procesar para producir 5,00 g de He? (*Sugerencia*: ¿cuál es la masa molar aparente del aire y la mezcla He—O_2?)

7. Utilice la teoría RPECV para predecir las estructuras geométricas probables de **(a)** XeO_3; **(b)** XeO_4; **(c)** XeF_5^+.

8. Utilice la teoría RPECV para predecir las estructuras geométricas probables de las moléculas **(a)** O_2XeF_2; **(b)** O_3XeF_2; **(c)** $OXeF_4$.

9. Escriba una ecuación química para la hidrólisis del XeF_4 dando como productos XeO_3, Xe, O_2 y HF.

10. Escriba una ecuación química para la hidrólisis alcalina del XeF_6 dando como productos XeO_6^{4-}, Xe, O_2, F^- y H_2O.

11. Sugiera una explicación para la observación de que helio, neón y argón no reaccionan directamente con el flúor.

12. Sugiera una explicación para la imposibilidad de la reacción directa entre el O_2 y el xenón.

Halógenos

13. Las disoluciones que contienen iones yoduro son incoloras recién preparadas pero con el paso del tiempo adquieren un color amarillo. Describa una o más posibles reacciones químicas que den cuenta de este cambio de color.

14. El flúor puede obtenerse por reacción entre el ion hexafluoromanganato(IV), MnF_6^{2-}, con pentafluoruro de antimonio para dar fluoruro de manganeso(IV) y SbF_6^-, seguido de la dismutación del fluoruro de manganeso(IV) a fluoruro de manganeso(III) y F_2(g). Escriba ecuaciones químicas para estas dos reacciones.

15. Haga una predicción general sobre qué elemento halógeno F_2, Cl_2, Br_2 o I_2 desplaza a otros halógenos de una disolución de iones haluro. ¿Cuál de los halógenos es capaz de desplazar al O_2(g) del agua? ¿Cuál de los halógenos es capaz de desplazar al H_2(g) del agua?

16. Se han medido o estimado las siguientes propiedades de la astatina: **(a)** radio covalente; **(b)** radio iónico (At^-); **(c)** primera energía de ionización; **(d)** afinidad electrónica; **(e)** electronegatividad; **(f)** potencial estándar de reducción. Basándose en las relaciones periódicas y en los datos de la Tabla 22.4, ¿qué valores son de esperar para estas propiedades?

17. La abundancia del F^- en el agua del mar es 1 g de F^- por tonelada de agua. Suponga que se pudiese encontrar un método comercial factible para extraer flúor del agua del mar.
(a) ¿Qué masa de F_2 podría obtenerse de 1 km^3 de agua del mar ($d = 1{,}03$ g cm^{-3})?
(b) ¿Cree que el proceso sería semejante al de extracción de bromo del agua del mar? Justifique su respuesta.

18. El flúor se obtiene principalmente a partir de la fluorita, CaF_2. El flúor también puede obtenerse como subproducto en la producción de los fertilizantes de fosfatos. Estos fertilizantes se obtienen a partir del apatito [$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] ¿Qué masa máxima de flúor puede extraerse como subproducto de $1{,}00 \times 10^3$ kg de apatito?

19. Demuestre mediante cálculos que el gas cloro se dismuta en iones clorato e iones cloruro en condiciones estándar y medio ácido.

20. Demuestre mediante cálculos que en condiciones estándar la reacción $2\,HOCl(aq) \longrightarrow HClO_2(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$ transcurre casi por completo.

21. Prediga las estructuras geométricas de **(a)** $\underline{Br}F_3$; **(b)** $\underline{I}F_5$; **(c)** $Cl_3\underline{I}F^-$. (El átomo central está subrayado.)

22. ¿Cuál de las siguientes especies tiene una geometría lineal $\underline{Cl}F_2^+$, $\underline{I}BrF^-$, $\underline{O}Cl_2$, $\underline{Cl}F_3$, o $\underline{S}F_4$? (El átomo central está subrayado.) ¿Coincide la estructura de algunas de ellas?

23. Cuando se añade yodo a una disolución acuosa de ion yoduro, se forma el ion I_3^-, según la reacción:

$$I_2(aq) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$$

La constante de equilibrio de la reacción es: $K = 7{,}7 \times 10^2$ a 25 °C.
(a) ¿Cuál es el valor de $E°$ de la reacción?
(b) Si se añade una muestra de 0,0010 mol de I_2 a 1,0 L de disolución de NaI(aq) 0,0050 M, a 25 °C, ¿qué fracción de I_2 permanecerá sin reaccionar, en el equilibrio?

24. El ion tricloruro, Cl_3^-, no es estable en disolución acuosa. La constante de equilibrio para la reacción de disociación que se da a continuación, es 5,5 a 25 °C:

$$Cl_3^-(aq) \rightleftharpoons Cl^-(aq) + Cl_2(aq)$$

(a) Escriba una estructura de Lewis para el ion Cl_3^- y prediga la geometría.
(b) Calcule la concentración de equilibrio de Cl_3^-, si se disuelven 0,0010 mol de KCl y de Cl_2 en agua a 25 °C, hasta formar 1,0 L de disolución.

Oxígeno

25. Cada uno de los siguientes compuestos se descompone por calentamiento, produciendo $O_2(g)$: **(a)** HgO(s); **(b)** $KClO_4(s)$. Escriba las posibles ecuaciones de estas reacciones.

26. El $O_3(g)$ es un poderoso agente oxidante. Escriba las ecuaciones que representen la oxidación de **(a)** I^- a I_2 en medio ácido; **(a)** azufre en presencia de humedad a ácido sulfúrico; **(c)** $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en medio básico. En todos los casos, el $O_3(g)$ se reduce a $O_2(g)$.

27. *Sin hacer cálculos detallados,* determine cuál de los siguientes compuestos tiene el mayor porcentaje de oxígeno en masa: tetróxido de dinitrógeno, óxido de aluminio, hexaóxido de tetrafósforo o dióxido de carbono.

28. *Sin hacer cálculos detallados*, determine qué descomposición produce la mayor cantidad de $O_2(g)$ **(a)** por mol y **(b)** por gramo de sustancia.
(1) nitrato de amonio $\longrightarrow$ nitrógeno + oxígeno + agua
(2) peróxido de hidrógeno $\longrightarrow$ oxígeno + agua
(3) clorato de potasio $\longrightarrow$ cloruro de potasio + oxígeno.

29. La abundancia natural del $O_3(g)$ en el aire no contaminado al nivel del suelo es aproximadamente de 0,04 ppm en volumen. ¿Cuál es la presión parcial aproximada de O_3 en estas condiciones, expresada en milímetros de mercurio?

30. La concentración típica del $O_3(g)$ en la capa de ozono es de 5×10^{12} moléculas de O_3/cm^3. ¿Cuál es la presión parcial de O_3 en esta capa, expresada en milímetros de mercurio? Supóngase una temperatura de 220 K.

31. Explique por qué no son iguales los volúmenes de $H_2(g)$ y $O_2(g)$, obtenidos en la electrólisis del agua.

32. En la electrólisis de una muestra de agua se recogieron 22,83 mL de $O_2(g)$, a 25 °C, y con una presión parcial de oxígeno de 736,7 mmHg. Determine la masa de agua que se ha descompuesto.

33. El peróxido de hidrógeno es un ácido un poco más fuerte que el agua. Para la ionización

$$H_2O_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HO_2^-(aq)$$

$pK_a = 11{,}75$. Calcule el pH de una disolución antiséptica que tiene el 3,0 por ciento de H_2O_2 en masa.

34. El O^{2-} es una base fuerte en agua. Si se disuelven 50,0 mg de Li_2O en 750,0 mL de disolución acuosa, ¿cuál será el pH de la disolución?

35. La transformación de $O_2(g)$ a $O_3(g)$ puede llevarse a cabo mediante una descarga eléctrica, $3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$. Calcule la energía media del enlace oxígeno-oxígeno en el $O_3(g)$ utilizando la energía de disociación de enlace del $O_2(g)$, 498 kJ mol^{-1}, y los datos del Apéndice D.

36. Calcule la energía media de enlace en el $O_3(g)$ a partir de la estructura de Lewis de la Sección 10.5 y los datos de la Tabla 10.3. Compare este resultado con el obtenido en el Ejercicio 35.

37. Utilice estructuras de Lewis y otra información para explicar que:
(a) el H_2S sea un gas a temperatura ambiente, mientras que el H_2O es un líquido;
(b) el O_3 sea diamagnético.

38. Utilice estructuras de Lewis y otra información para explicar que:
(a) las longitudes de enlace oxígeno-oxígeno en el O_2, O_3 y H_2O_2 sean 121, 128 y 148 pm, respectivamente;
(b) la longitud de enlace oxígeno-oxígeno del O_2 sea 121 pm y la del O_2^+ 112 pm. ¿Por qué la longitud de enlace del O_2^+ es mucho más corta que la del O_2?

39. ¿Cuáles de las siguientes reacciones transcurrirán por completo o casi por completo?

(a) $H_2O_2(aq) + 2\,I^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\,H_2O(l)$
(b) $O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,Cl^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl_2(g) + 4\,OH^-(aq)$
(c) $O_3(g) + Pb^{2+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 2\,H^+(aq) + O_2(g)$
(d) $HO_2^-(aq) + 2\,Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 3\,OH^-(aq) + Br_2(l)$

40. Los siguientes compuestos dan $O_2(g)$ al calentarlos fuertemente: **(a)** HgO(s); **(b)** $KClO_4(s)$; **(c)** $Hg(NO_3)_2(s)$; **(d)** $H_2O_2(aq)$. Escriba una ecuación para cada una de las reacciones que se producen.

41. En el laboratorio, se pueden preparar pequeñas cantidades de oxígeno gas, calentando clorato de potasio, $KClO_3(s)$, en presencia de $MnO_2(s)$, como catalizador. ¿Qué volumen de oxígeno, medido a 25 °C y 101 kPa, se obtiene de la descomposición de 1,0 g de $KClO_3(s)$? [*Sugerencia*: el otro producto de la reacción es KCl(s).]

42. Se atribuye a Joseph Priestley, un químico británico, el descubrimiento del oxígeno en 1774. En sus experimentos, obtuvo oxígeno calentando HgO(s). El otro producto de la descomposición es Hg(l). ¿Qué volumen de $O_2(g)$ húmedo se obtiene de la descomposición de 1,0 g de HgO(s), si el gas se recoge sobre agua a 25 °C, y la presión barométrica es 756 mmHg? La presión de vapor del agua a 25 °C, es 23,76 mmHg.

Azufre

43. Indique el nombre adecuado para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** ZnS; **(b)** $KHSO_3$; **(c)** $K_2S_2O_3$; **(d)** SF_4.

44. Escriba la fórmula adecuada de cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** sulfato de calcio dihidratado; **(b)** ácido sulfhídrico; **(c)** hidrógeno sulfato de sodio; **(d)** ácido disulfúrico.

45. Proporcione una ecuación química que ilustre:
(a) la reacción de un sulfuro metálico con HCl(aq);
(b) la acción de un ácido *no oxidante* sobre un sulfito metálico;
(c) la oxidación de SO_2(aq) a SO_4^{2-}(aq) mediante MnO_2(s) en medio ácido;
(d) la dismutación de $S_2O_3^{2-}$ en medio ácido.

46. Indique cómo utilizaría azufre elemental, cloro gaseoso, sodio metálico, agua y aire para obtener disoluciones acuosas que contengan **(a)** Na_2SO_3; **(b)** $Na_2S_2O_4$; **(c)** $Na_2S_2O_3$. (*Sugerencia:* tendrá que utilizar información de éste y otros capítulos.)

47. Describa una prueba química que permita establecer si un sólido blanco es Na_2SO_4 o Na_2SO_3. Explique el fundamento de esta prueba escribiendo una o más ecuaciones químicas.

48. El azufre se encuentra en la naturaleza como sulfato, pero no como sulfito. Explique el motivo.

49. Las sales como el $NaHSO_4$ se denominan sales *ácidas* porque sus aniones pueden disociarse. ¿Cuál será el pH de una disolución acuosa que contiene 12,5 g de $NaHSO_4$ en 250 mL? (*Sugerencia:* utilice los datos del Capítulo 16 que sean necesarios.)

50. ¿Qué masa de Na_2SO_3 debe haber en una muestra que necesita 26,50 mL de disolución de $KMnO_4$ 0,0510 M para ser oxidada a Na_2SO_4 en medio ácido? El MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}.

51. Una muestra de 1,100 g de mineral de cobre se disuelve y el Cu^{2+}(aq) resultante se trata con KI en exceso. Para valorar el I_3^- liberado hacen falta 12,12 mL de disolución de $Na_2S_2O_3$ 0,1000 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de cobre en la muestra?

52. Se hace burbujear una muestra de 25,0 L de gas natural, medida a 25 °C y 740,0 Torr, a través de una disolución de Pb^{2+}(aq), produciéndose 0,535 g de PbS(s). ¿Qué masa de azufre puede recuperarse por metro cúbico de este gas natural?

53. ¿Cuál es el estado de oxidación del azufre en los siguientes compuestos? **(a)** SF_4; **(b)** S_2F_{10}; **(c)** H_2S; **(d)** $CaSO_3$.

54. ¿Cuál es el estado de oxidación del azufre en los siguientes compuestos? **(a)** S_2Br_2; **(b)** SCl_2; **(c)** $Na_2S_2O_3$; **(d)** $(NH_4)_2S_4O_6$.

Familia del nitrógeno

55. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones comerciales del nitrógeno y sus compuestos:
(a) el principal método artificial para fijar el N_2 atmosférico
(b) la oxidación del amoníaco a NO
(c) la obtención de ácido nítrico a partir de NO.

56. Cada una de las siguientes sustancias se descompone por calentamiento, en los productos indicados. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas para estas reacciones.
(a) NH_4NO_3(s) en N_2(g), O_2(g) y H_2O(g)
(b) $NaNO_3$(s) en nitrito de sodio y oxígeno gas
(c) $Pb(NO_3)_2$(s) en óxido de plomo(II), dióxido de nitrógeno y oxígeno.

57. El nitrito de sodio se obtiene pasando oxígeno y monóxido de nitrógeno gaseosos por una disolución acuosa de carbonato de sodio. Escriba la ecuación ajustada para esta reacción.

58. El HNO_3(aq) concentrado que se usa en los laboratorios suele ser 15 M y su densidad es 1,41 g mL^{-1}. ¿Cuál es el porcentaje en masa de HNO_3 en el ácido concentrado?

59. En 1968, antes de introducir los controles de contaminación, se utilizaban en los Estados Unidos, más de 75 000 millones de galones de gasolina para automóviles. Suponiendo la emisión de 5 g de óxidos de nitrógeno por milla y vehículo, y un consumo medio de 15 millas por galón de gasolina, ¿cuántos kg de óxidos de nitrógeno se liberaron a la atmósfera en los Estados Unidos, durante 1968?

60. Una reacción que compite con la reacción (22.41), del proceso Ostwald, es la reacción del amoníaco gas con el monóxido de nitrógeno, para producir nitrógeno gas y agua en estado gaseoso. Utilice los datos del Apéndice D para determinar $\Delta H°$ de esta reacción, por mol de amoníaco consumido.

61. Utilice información de este capítulo y de otros anteriores para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) el equilibrio entre dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno en estado gaseoso;
(b) la reducción del ácido nitroso por el $N_2H_5^+$ formándose el ácido hidrazoico, seguida de la reducción de ácido nitroso adicional por el ácido hidrazoico, produciéndose nitrógeno y monóxido de dinitrógeno;
(c) la neutralización de H_3PO_4(aq) hasta el segundo punto de equivalencia, mediante NH_3(aq).

62. Utilice información de este capítulo y de otros anteriores para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) la reacción de la plata metálica con HNO_3(aq)
(b) la combustión completa del combustible de cohetes, dimetilhidracina asimétrica, $(CH_3)_2NNH_2$
(c) la obtención del trifosfato de sodio por calentamiento de una mezcla de dihidrógeno fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de sodio.

63. Escriba estructuras de Lewis aceptables para
(a) dimetilhidracina, $(CH_3)_2NNH_2$
(b) cloruro de nitrilo, $ClNO_2$
(c) ácido fosforoso, un ácido *diprótico* con fórmula empírica H_3PO_3.

64. La nitroamida y el ácido hiponitroso tienen la misma fórmula $H_2N_2O_2$. El ácido hiponitroso es un ácido diprótico débil; la nitroamida contiene el grupo amida ($—NH_2$). Escriba estructuras de Lewis aceptables para estas dos sustancias.

65. Proporcione un nombre adecuado para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** HPO_4^{2-}; **(b)** CaP_2O_7; **(c)** $H_6P_4O_{13}$.

66. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos: **(a)** hidroxilamina; **(b)** hidrógeno fosfato de calcio; **(c)** nitruro de litio.

67. A partir de la Figura 22.17 establezca el valor de $E°$ para la reducción del N_2O_4 a NO en medio ácido.
68. A partir de la Figura 22.17 establezca el valor de $E°$ para la reducción del NO_3^- a NO_2^- en medio básico.
69. Todos los elementos del grupo 15 forman trifluoruros, pero el nitrógeno es el único elemento del grupo 15 que no forma un pentafluoruro.
(a) Sugiera una razón para que no se forme el pentafluoruro.
(b) El ángulo de enlace en el NF_3 es 102,5° aproximadamente. Utilice la teoría de RPECV para explicar la estructura de la molécula de NF_3.
70. Las estructuras de las moléculas de NH_3 y NF_3 son similares, pero el momento dipolar de la molécula de NH_3 es bastante grande (1,47 debye) mientras que el de la molécula de NF_3 es muy pequeño (0,24 debye). Sugiera una explicación para esta diferencia en los momentos dipolares.

Hidrógeno

71. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular las entalpías estándar de combustión de los cuatro alcanos de la tabla.
72. Basándose en los resultados del Ejercicio 71, ¿qué alcano genera la mayor cantidad de calor durante la combustión **(a)** *por mol* y **(b)** *por gramo*. ¿Cuál es el alcano más aconsejable desde el punto de vista de reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera? Justifique su respuesta.
73. Escriba las ecuaciones químicas para las siguientes reacciones: **(a)** el desplazamiento del $H_2(g)$ del HCl(aq) con el Al(s); **(b)** la rectificación del gas propano (C_3H_8) con vapor de agua; **(c)** la reducción del $MnO_2(s)$ a Mn(s) con $H_2(g)$.
74. Escriba las posibles ecuaciones para obtener $H_2(g)$ a partir de las siguientes sustancias: **(a)** H_2O; **(b)** HI(aq); **(c)** Mg(s); **(d)** CO(g). Utilice los reactivos necesarios, de entre las sustancias comunes en un laboratorio, es decir, agua, ácidos y bases, metales, etc.
75. El $CaH_2(s)$ reacciona con agua produciendo $Ca(OH)_2$ y $H_2(g)$. El Ca(s) reacciona con agua dando los mismos productos. El Na(s) reacciona con agua para formar NaOH y $H_2(g)$. *Sin hacer cálculos detallados,* determine **(a)** cuál de estas reacciones produce más H_2 por litro de agua utilizada, y **(b)** qué sólido: CaH_2, Ca o Na, produce más H_2 *por gramo* de sólido.
76. ¿Qué volumen de $H_2(g)$ a 25 °C y 752 mmHg se necesita para hidrogenar al ácido oleico, $C_{17}H_{33}COOH(l)$, produciendo un mol de ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH(l)$? Suponga que la reacción (22.52) se produce con un rendimiento del 95 por ciento.
77. *Sin hacer cálculos detallados,* explique en cuál de los siguientes materiales se podría encontrar el mayor porcentaje en masa de hidrógeno: agua de mar, la atmósfera, gas natural (CH_4) y amoníaco.
78. ¿Cuántos gramos de $CaH_2(s)$ se necesitan para generar suficiente $H_2(g)$ para llenar un globo meteorológico de 235 L a 722 mmHg y 19,7 °C?

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2\,H_2(g)$$

79. El anión amida, NH_2^- es una base muy fuerte. Según la teoría de orbitales moleculares, ¿el anión NH_2^- será lineal o angular?
80. Según la teoría de orbitales moleculares, ¿el ion NH_2^+ será lineal o angular?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

81. Los puntos de ebullición del oxígeno y del argón son −183 °C y −189 °C, respectivamente. Como los puntos de ebullición son tan similares, el argón que se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido, está contaminado con oxígeno. Para obtener argón puro, se puede seguir el siguiente procedimiento en tres etapas:
(1) Se añade exceso de hidrógeno a la mezcla y luego se hace arder.
(2) La mezcla de la etapa (1) se pasa sobre óxido de cobre(II) caliente.
(3) La mezcla de la etapa (2) se pasa sobre un material de zeolita deshidratada (*véase* el Capítulo 21).
Explique el propósito de cada etapa, escribiendo las ecuaciones de todas las reacciones que tienen lugar.
82. En 1988, G. J. Schrobilgen, profesor de química de la Universidad McMaster en Canadá, publicó la síntesis de un compuesto iónico, $[HCNKrF][AsF_6]$, que contiene los iones $HCNKrF^+$ y AsF_6^-. En el ion $HCNKrF^+$, el kriptón está unido covalentemente al flúor y al nitrógeno. Escriba las estructuras de Lewis de estos iones y estime los ángulos de enlace.
83. Suponiendo que no se intenta separar el $H_2(g)$ y el $O_2(g)$ producidos en la electrólisis del agua. ¿Qué volumen de mezcla H_2—O_2, saturada de $H_2O(g)$ y recogida a 23 °C y 755 mmHg, se producirá por electrólisis de 17,3 g de agua? Supóngase que la presión de vapor de agua de la disolución electrolítica es 20,5 mmHg.
84. La fotografía mostrada a continuación fue hecha después de añadir unas gotas de una disolución ácida de $KMnO_4(aq)$, de color púrpura intenso, a una disolución de $NaNO_3(aq)$ (izquierda) y a una disolución de $NaNO_2(aq)$ (derecha). Explique la diferencia de resultados que se ven en la foto.

85. El Zn puede reducir el NO_3^- a $NH_3(g)$ en medio básico. (La siguiente ecuación no está ajustada.)

$$NO_3^-(aq) + Zn(s) + OH^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + NH_3(g)$$

El NH_3 se puede neutralizar con exceso de HCl(aq). Después, el HCl(aq) remanente se puede valorar con NaOH, para conocer de forma cuantitativa el NO_3^- reducido. Una muestra de 25,00 mL de disolución de nitrato se trató con cinc en medio básico. El $NH_3(g)$ se pasó a una disolución de HCl(aq) 0,1500 M. El exceso de HCl requirió 32,10 mL de disolución de NaOH 0,1000 M para su valoración. ¿Cuál era la $[NO_3^-]$ en la muestra original?

86. Los átomos de oxígeno son un constituyente importante de la termosfera, una capa de la atmósfera con temperaturas superiores a 1500 K. Calcule la energía cinética traslacional media de los átomos de O a 1500 K?

87. En la producción de ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, utilizado en la fabricación del nylon, se oxida la ciclohexanona, $C_6H_{10}O$, en una disolución de ácido nítrico. Suponiendo que también se forma monóxido de dinitrógeno, escriba la ecuación ajustada de esta reacción.

88. A pesar de tener una masa molecular más alta, el XeO_4 existe como gas a 298 K, mientras que el XeO_3 es un sólido. Dé una explicación razonable de esta observación.

89. El texto menciona que el perclorato de amonio puede explotar. Suponiendo que el NH_4ClO_4 es el único reactivo en la explosión, escriba una o unas ecuaciones aceptables para representar la reacción que ocurre.

90. A continuación se dan energías de enlace a 298 K: O_2, 498; N_2, 946; F_2, 159; Cl_2, 243; ClF, 251; OF (en OF_2), 213; ClO (en Cl_2O), 205; y NF (en NF_3), 280 kJ mol^{-1}. Calcule $\Delta_f H°$ a 298 K para 1 mol de **(a)** ClF(g); **(b)** $OF_2(g)$; **(c)** $Cl_2O(g)$; **(d)** $NF_3(g)$.

91. El potencial estándar de electrodo del flúor no puede medirse directamente porque el F_2 reacciona con el agua desplazando al O_2. Obtenga un valor de $E°_{F_2/F^-}$ utilizando los datos termodinámicos del Apéndice D.

92. El polonio es el único elemento conocido que cristaliza en la forma cúbica simple. En esta estructura, la distancia interatómica entre un átomo de Po y cada uno de sus seis vecinos más próximos es 335 pm. Utilice esta descripción de la estructura del cristal para estimar la densidad del polonio.

93. *Véase* la Figura 11.26 y ordene las siguientes especies según orden creciente de **(a)** longitud de enlace y **(b)**fuerza (energía) del enlace: O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-} Explique en qué basa su ordenación.

94. Una reacción de un clorofluorocarbono implicado en la destrucción del ozono estratosférico es $CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl_2 + Cl$.
(a) ¿Cuál es la energía de los fotones ($h\nu$) necesarios para llevar a cabo esta reacción, expresada en kilojulios por mol?
(b) ¿Cuál es la frecuencia y longitud de onda de la luz necesaria para producir la reacción? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación?

95. La composición de un mineral de fosfato puede expresarse como porcentaje de P, de P_4O_{10}, o de fosforita $[Ca_3(PO_4)_2]$.
(a) Demuestre que % de P = 0,436 × (% de P_4O_{10}) y que % de fosforita = 2,185 × (% de P_4O_{10}).
(b) ¿Cuál es el significado de un porcentaje de fosforita mayor de 100?
(c) ¿Cuál es el porcentaje de fosforita del apatito?

96. Estime el porcentaje de disociación del $Cl_2(g)$ en Cl(g) a 1 atm de presión total y 1000 K. Utilice los datos del Apéndice D y las ecuaciones de otras partes del texto que sean necesarias.

97. El *ácido peroxonitroso* es un intermedio inestable formado en la oxidación de HNO_2 por el H_2O_2. Tiene la misma fórmula que el *ácido nítrico*, HNO_3. Indique qué diferencias se pueden esperar entre las estructuras de los ácidos nítrico y peroxonitroso.

98. La estructura de $N(SiH_3)_3$ implica una disposición en un plano de los átomos de N y Si, mientras que el compuesto similar $N(CH_3)_3$ tiene una disposición piramidal de los átomos de N y C. Proponga esquemas de enlace para estas moléculas que sean consistentes con estas estructuras.

99. En la extracción de bromo del agua del mar (reacción 22.3), primero el agua del mar se pone a un pH de 3,5 y después se la trata con $Cl_2(g)$. En la práctica el pH del agua del mar se ajusta con H_2SO_4 y la masa de cloro utilizada es un 15 por ciento superior a la teórica. Suponiendo una muestra de agua del mar con un pH inicial de 7,0, una densidad de 1,03 g cm^{-3} y un contenido en bromo de 70 ppm en masa, ¿qué masas de H_2SO_4 y Cl_2 deben utilizarse en la extracción de bromo de $1{,}00 \times 10^3$ L de agua del mar.

100. *Véase* el ejemplo de recapitulación de este capítulo. Suponga que la dismutación del $S_2O_3^{2-}$ deja de ser espontánea cuando la presión parcial del $SO_2(g)$ sobre la disolución con $[S_2O_3^{2-}]$ = 1 M disminuye hasta 1×10^{-6} atm. Demuestre que cuando se alcanzan estas condiciones la disolución sigue siendo ácida.

101. Las energías de enlace del Cl_2 y del F_2 son 243 y 159 kJ mol^{-1}, respectivamente. Utilice estos datos para explicar por qué el XeF_2 es un compuesto mucho más estable que el $XeCl_2$. (*Sugerencia:* recuerde que el Xe es un gas monoatómico.)

102. Escriba las posibles semiecuaciones y la ecuación de oxidación-reducción ajustada para la dismutación del XeF_4 a Xe y XeO_3 en disolución acuosa ácida. El Xe y el XeO_3 se obtienen con razón molar 2:1 y también se produce $O_2(g)$.

103. Un manual proporciona el valor $E°$ = 0,174 V para la semirreacción de reducción $S + 2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2S(g)$. En la Figura 22.13 el valor sobre la línea S—$H_2S(aq)$ es 0,144 V. ¿Por qué son distintos estos dos valores de $E°$? ¿Pueden ser ambos correctos?

104. La solubilidad del $Cl_2(g)$ en agua es 6,4 g L^{-1} a 25 °C. Este cloro está, en parte, en forma de Cl_2 y, en parte, en forma de HOCl o Cl^-. Para la reacción de hidrólisis

$$Cl_2(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow HOCl(aq) + H_3O + (aq) + Cl^-(aq) \qquad K_c = 4{,}4 \times 10^{-4}$$

Calcule $[Cl_2]$, [HOCl], $[H_3O^+]$ y $[Cl^-]$ para una disolución saturada de Cl_2 en agua.

105. En la Figura 22.17 no se dan los datos de potenciales de electrodo relativos al ácido hidrazoico. Calcule el valor de $E°$ para la reducción del HN_3 a NH_4^+ en medio ácido sabiendo que $E°$ = −3,09 V para la reducción del HN_3 a N_2 en medio ácido.

106. Los halógenos más pesados (Cl, Br y I) forma compuestos con el halógeno como átomo central, X, unido directamente al oxígeno y al flúor. Se conocen algunos ejemplos como los de fórmula tipo FXO_2, FXO_3 y F_3XO. Todas sus estructuras son consistentes con el modelo de RPECV.

Escriba las estructuras de Lewis y prediga la geometría de **(a)** fluoruro de clorilo, $FClO_2$; **(b)** fluoruro de perclorilo, $FClO_3$; **(c)** F_3ClO.

107. Escriba las estructuras de Lewis del O_3 y SO_2. ¿En qué se parecen? ¿En qué se diferencian?

108. Los químicos han sintetizado el compuesto $[N_5][SbF_6]$ que contiene iones N_5^+ y SbF_6^-. Escriba las estructuras de Lewis de estos iones y asigne las cargas formales a sus átomos. Describa las estructuras. (*Sugerencia*: el esqueleto del N_5^+ es N—N—N—N—N y se pueden dibujar varias estructuras resonantes.)

109. *Véase* la Figura 22.3 y construya un diagrama entálpico para la formación del $XeO_3(g)$ a partir de Xe(g) y $O_2(g)$. La entalpía de enlace promedio para el $XeO_3(g)$ es 36 kJ mol^{-1}, aproximadamente, y la del $O_2(g)$ es 498 kJ mol^{-1}. ¿Cuál es el valor de $\Delta_f H°$ para el $XeO_3(g)$? ¿Justifica el resultado obtenido que el Xe(g) no reaccione directamernte con el $O_2(g)$ para formar $XeO_3(g)$?

Problemas de seminario

110. Se han estudiado diversos ciclos termoquímicos como posibles fuentes de $H_2(g)$. El objetivo es encontrar una serie de reacciones que se realicen a temperaturas moderadas (aproximadamente 500 °C), y que tengan como resultado la desomposición del agua en H_2 y O_2. Demuestre que la siguiente serie de reacciones cumple estos requisitos.

$$FeCl_2 + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + HCl + H_2$$
$$Fe_3O_4 + HCl + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3 + H_2O + O_2$$
$$FeCl_3 \longrightarrow FeCl_2 + Cl_2$$

111. La descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución está catalizada por el Fe^{3+}(aq). Para esta reacción catalizada se ha propuesto un mecanismo en dos etapas. En la primera reacción, el H_2O_2 reduce al Fe^{3+}. En la segunda reacción, el hierro se oxida volviendo a su estado inicial y el peróxido de hidrógeno se reduce. Escriba una ecuación para la reacción global y demuestre que es espontánea. ¿Cuáles son los valores máximo y mínimo de $E°$ para un catalizador que funcione de este modo? ¿Cuáles de las siguientes especies serían capaces de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno por el mecanismo escrito: **(a)** Cu^{2+}; **(b)** Br_2; **(c)** Al^{3+}; **(d)** Au^{3+}? En la reacción entre el ácido iódico y el peróxido de hidrógeno en presencia de almidón (indicador), la mezcla de reacción oscila entre incolora y color azul oscuro. ¿A qué se deben estos cambios de color? ¿Continuarán indefinidamente estos cambios de color? Razone su respuesta. [*Sugerencia: véase* el Problema 97 del Capítulo 14, especialmente la Ecuación (c).]

112. En este capítulo y en el 20 se ha insistido en la relación entre los valores de $E°$ y las propiedades termodinámicas. Esta relación se puede utilizar para añadir datos a un diagrama de potenciales de electrodo. Por ejemplo, observe que en la Figura 22.4 no está incluido el $ClO_2(g)$ que tiene Cl en el estado de oxidación +4. Utilizando datos de esta figura y del Apéndice D incluya el $ClO_2(g)$ en el diagrama de potenciales de electrodo en medio ácido e indique los valores de $E°$ que unen el $ClO_2(g)$ al ClO_3^-(aq) y al $HClO_2$(aq).

113. La Figura 15.1 muestra que el I_2 es mucho más soluble en CCl_4(l) que en H_2O(l). La concentración de I_2 en una disolución acuosa saturada es $1{,}33 \times 10^{-3}$ M y el equilibrio alcanzado cuando el I_2 se distribuye entre el H_2O y el CCl_4 es:

$$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(CCl_4) \qquad K_c = 85{,}5$$

(a) Se agita una muestra de 10,0 mL de I_2(aq) saturado con 10,0 mL de CCl_4. Cuando se alcanza el equilibrio, las dos fases líquidas se separan. ¿Cuántos miligramos de I_2 habrá en la fase acuosa?

(b) Si los 10,0 mL de la fase acuosa del apartado (a) se tratan con un segundo volumen de 10,0 mL de CCl_4, ¿cuántos miligramos de I_2 permanecerán en la fase acuosa cuando se restablezca el equilibrio?

(c) Si la muestra de 10,0 mL de I_2(aq) saturado del apartado (a) hubiese sido extraída originalmente con 20,0 mL de CCl_4, ¿cómo sería la masa de I_2 que permanece en la fase acuosa, menor, igual o mayor que la encontrada en el apartado (b)? Justifique su respuesta.

114. Los denominados piroaniones, $X_2O_7^{n-}$, constituyen una serie de aniones poliatómicos de los elementos Si, P y S con estructuras similares.

(a) Escriba las estructuras de Lewis de estos aniones y prediga su geometría. ¿Cuál es el número máximo de átomos que pueden estar en un plano?

(b) A cada piroanión del apartado (a) le corresponde un piroácido, $X_2O_7H_n$. Compare cada piroácido con el ácido que tiene solo un átomo del elemento en su máximo estado de oxidación. A partir de esta comparación, indique un camino para preparar estos piroácidos.

(c) ¿Cuál es el análogo de los piroaniones para el cloro? ¿De qué ácido es esta especie el anhídrido?

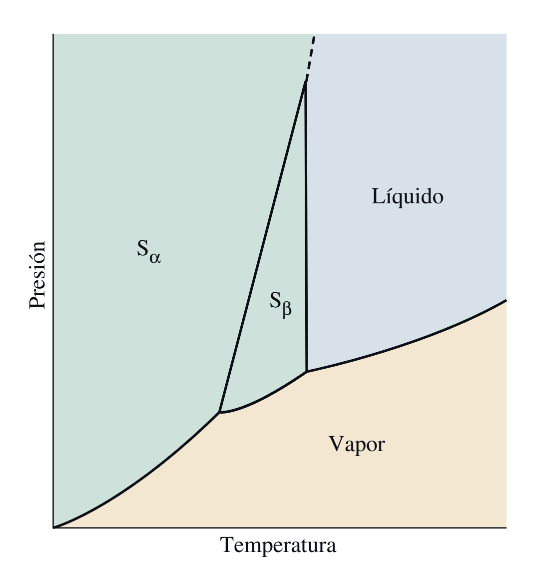
115. Para describir el enlace del XeF_2 utilizando el modelo de enlace de valencia hacen falta los orbitales 5*d* del Xe. La descripción mejora si se utilizan orbitales moleculares con tres centros. Suponga que el enlace implica el orbital $5p_z$ del Xe y los orbitales $2p_z$ de los dos átomos de F. Estos tres orbitales atómicos se combinan dando tres orbitales moleculares, uno enlazante, otro no enlazante y un tercero antienlazante. Recuerde que para que haya enlace deben solaparse orbitales atómicos con funciones de onda del mismo signo, formando orbitales moleculares enlazantes (*véase* el Capítulo 11).

(a) Construya diagramas similares a los de la Figura 11.33 para indicar el solapamiento de los tres orbitales atómicos y la formación de los tres orbitales moleculares. Suponga que el orden de las energías de los orbitales moleculares es: OM enlazante $<$ OM no enlazante $<$ OM antienlazante.

(b) Construya un diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y asigne a estos orbitales el número adecuado de electrones del flúor y del xenón. ¿Cuál es el orden de enlace?

(c) Con la ayuda de la teoría RPECV demuestre que esta descripción de orbitales moleculares con enlaces de tres centros es adecuada para el XeF_4 pero no para el XeF_6.

116. El esquema muestra parte del diagrama de fases del azufre. La transición entre el sólido rómbico (S_α) y el sólido monoclínico (S_β), en presencia de vapor de azufre, tiene lugar a 95,3 °C. El punto triple correspondiente al azufre monoclínico, azufre líquido y azufre vapor es a 119 °C.
(a) ¿Cómo habría que modificar el diagrama de fases para representar la fusión del azufre rómbico observada en ocasiones a 113 °C? (*Sugerencia:* ¿que aspecto tendría el diagrama de fases si no se formase el azufre monoclínico?)
(b) ¿Cómo explicaría que si una muestra de azufre rómbico funde a 113° C y después se calienta, el azufre líquido, al enfriarse, se solidifica a 119 °C?



Ejercicios de autoevaluación

117. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** ion polihaluro; **(b)** polifosfato; **(c)** interhalógeno; **(d)** dismutación.

118. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** proceso Frasch; **(b)** reacciones del gas de agua; **(c)** eutrofización **(d)** diagrama de potenciales de electrodo.

119. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** sal ácida y anhídrido ácido; **(b)** azida y nitruro; **(c)** fósforo blanco y fósforo rojo; **(d)** hidruro iónico e hidruro metálico.

120. Para desplazar el Br_2 de una disolución acuosa de Br^-, se añade **(a)** I_2(aq); **(b)** Cl_2(aq); **(c)** H_2(g); **(d)** Cl^-(aq); **(e)** I_3^- (aq).

121. Todos los compuestos siguientes producen O_2(g) por calentamiento a 1000 K, excepto el **(a)** $KClO_3$; **(b)** $KClO_4$; **(c)** N_2O; **(d)** $CaCO_3$; **(e)** $Pb(NO_3)_2$.

122. Todas las sustancias siguientes son bases excepto **(a)** H_2NNH_2; **(b)** NH_3; **(c)** HN_3; **(d)** NH_2OH; **(e)** CH_3NH_2.

123. El mejor agente reductor entre las siguientes sustancias es **(a)** H_2S; **(b)** O_3; **(c)** H_2SO_4; **(d)** NaF; **(e)** H_2O.

124. De las sustancias siguientes, la única irrelevante en la producción de fertilizantes es **(a)** NH_3; **(b)** mineral apatito; **(c)** HNO_3; **(d)** Na_2CO_3; **(e)** H_2SO_4.

125. Todos los compuestos siguientes tienen geometría tetraédrica excepto **(a)** SO_4^{2-}; **(b)** XeF_4; **(c)** CCl_4; **(d)** XeO_4; **(e)** NH_4^+.

126. Dos de las sustancias siguientes, en medio ácido débil, producen el mismo producto gaseoso. ¿Cuáles son? **(a)** CaH_2(s); **(b)** Na_2O_2(s); **(c)** NaOH(s); **(d)** Al(s); **(e)** $NaHCO_3$(s); **(f)** N_2H_2(l).

127. Escriba una ecuación química para representar la reacción de **(a)** Cl_2(g) con NaOH(aq) en frío; **(b)** NaI(s) con H_2SO_4(aq conc) en caliente; **(c)** Cl_2(g) con KI_3(aq); **(d)** NaBr(s) con H_3PO_4(aq conc) en caliente; **(e)** $NaHSO_3$(s) con MnO_4^-(aq) en H_2SO_4(aq) diluido.

128. Indique un método práctico de laboratorio para producir pequeñas cantidades de los siguientes gases y comente las dificultades que puedan surgir: **(a)** O_2; **(b)** NO; **(c)** H_2; **(d)** NH_3; **(e)** CO_2.

129. Complete y ajuste ecuaciones para las siguientes reacciones.
(a) $LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$
(c) $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

130. Si el Br^- y el I^- se encuentran juntos en disolución acuosa , el I^- puede oxidarse a IO_3^- con un exceso de Cl_2(aq). Simultáneamente, el Br^- se oxida a Br_2, que es extraído con CS_2(l). Escriba ecuaciones químicas para las reacciones que tienen lugar.

131. Imagine que el azufre presente en el agua del mar como SO_4^{2-} (2650 mg L^{-1}) pudiera recuperarse como azufre elemental. Si este azufre se convirtiese entonces en H_2SO_4, ¿cuántos kilómetros cúbicos de agua del mar habría que procesar para obtener la cantidad de 45 millones de toneladas, media de consumo anual del H_2SO_4 en los Estados Unidos?

132. Aunque son relativamente poco abundantes, todos los compuestos que se dan a continuación existen. Basándose en lo que sabe sobre compuestos similares (como por ejemplo a partir de la tabla periódica), proponga un posible nombre o fórmula para cada uno de ellos: **(a)** astaturo de plata; **(b)** Na_4XeO_6; **(c)** poloniuro de magnesio; **(d)** H_2TeO_3; **(e)** tioseleniato de potasio; **(f)** $KAtO_4$.

133. A continuación se muestra parcialmente el diagrama de potenciales estándar de electrodo del selenio. ¿Cuál es el valor de $E°$ para la reducción del H_2SeO_3 a H_2Se?

$$SeO_4^{2-} \xrightarrow{1,15\ V} H_2SeO_3 \xrightarrow{0,74\ V} Se \xrightarrow{-0,35\ V} H_2Se$$

H_2SeO_3 → H_2Se: (?)

134. ¿Cuál es el anhídrido ácido de **(a)** H_2SO_4; **(b)** H_2SO_3; **(c)** $HClO_4$; **(d)** HIO_3?

135. Utilice el siguiente diagrama de potenciales de electrodo en medio básico para clasificar, en verdadera o falsa, las afirmaciones que se dan a continuación. Supónganse condiciones estándar.

$$SO_4^{2-} \xrightarrow{-0{,}936\ V} SO_3^{2-} \xrightarrow{-0{,}576\ V} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{-0{,}74\ V} S \xrightarrow{-0{,}476\ V} S^{2-}$$

(a) El sulfato (SO_4^{2-}) en medio básico, es un oxidante más fuerte que el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).
(b) El S^{2-} en medio básico, puede usarse como agente reductor.
(c) El $S_2O_3^{2-}$ en medio básico, es estable con respecto a su dismutación en SO_3^{2-} y S.

Elementos de transición

23

Cristales filiformes de rutilo, TiO_2, en cuarzo (izquierda) y mineral de titanio (derecha), materia prima del rutilo. El metal titanio que se obtiene a partir del rutilo, se utiliza en la industria por su baja densidad y su gran resistencia. El TiO_2 puro es un pigmento blanco y brillante, utilizado en pinturas y papeles especiales.

CONTENIDO

Los elementos de transición (elementos de los bloques *d* y *f*) son más numerosos que los elementos de los grupos principales. Aunque algunos de ellos son escasos y poco utilizados, otros juegan un importante papel en muchos aspectos de la sociedad moderna. Todos los elementos de transición son metales. Entre ellos se encuentra el metal más utilizado en estructuras, el hierro (Fe), así como metales importantes en aleaciones y utilizados en la fabricación del acero (V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W). Los mejores conductores de electricidad (Ag, Cu) son metales de transición. Los compuestos de algunos metales de transición (Ti, Fe, Cr) son los componentes primarios de los pigmentos de pinturas. Los compuestos de plata (Ag) proporcionan el material esencial para la fotografía. Los materiales específicos para aplicaciones modernas como las pantallas de televisión en color utilizan compuestos de elementos del bloque *f* (óxidos de lantánidos). Nueve de los metales de transición son elementos esenciales para los organismos vivos.

La química de los elementos de los bloques *d* y *f* tiene importancia tanto teórica como práctica. El estudio de estos elementos y sus compuestos permite profundizar en aspectos fundamentales del enlace, el magnetismo y la química de las reacciones.

23.1 Propiedades generales

Los elementos de transición tienen altos puntos de fusión, buena conductividad eléctrica y dureza, de moderada a muy grande a consecuencia de la disponibilidad de electrones y orbitales para el enlace metálico (*véase* la Sección 11.7). También tienen muchas propiedades semejantes, pero cada elemento tiene también alguna propiedad exclusiva, que lo hace útil de forma específica a él y a sus compuestos. La Tabla 23.1 incluye propiedades de elementos de transición del cuarto período, la primera serie de transición.

Radios atómicos (metálicos)

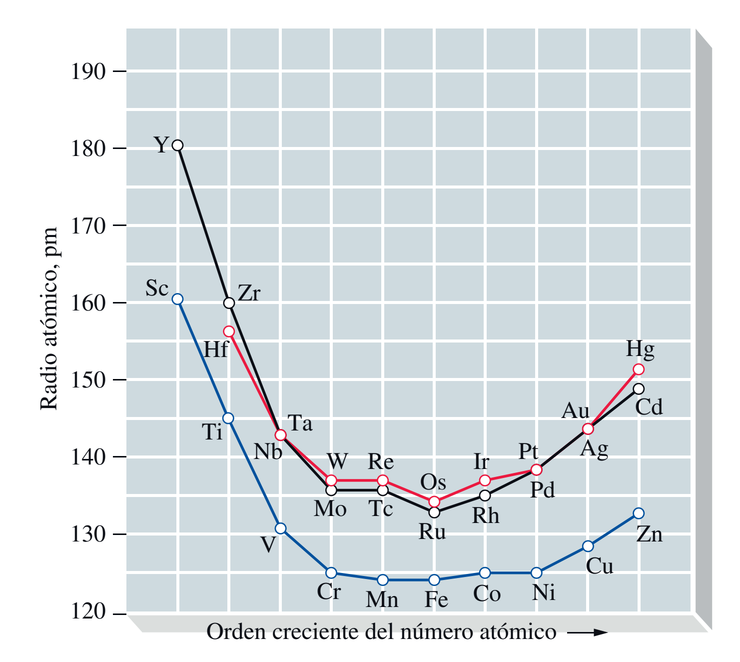
Con la excepción del Sc y Ti, en la Tabla 23.1 se observa poca variación en los radios atómicos a lo largo de la primera serie de transición. La diferencia principal en la estructura atómica de los elementos sucesivos consiste en una unidad de carga positiva en el núcleo y un electrón en un orbital de una capa electrónica *interna*. Esta no es una diferencia importante y no ocasiona mucho cambio en el radio atómico, especialmente en la zona central de la serie.

Cuando se compara un elemento de la primera serie de transición con los de la segunda y la tercera series que pertenecen al mismo grupo, se observan diferencias importantes. Piense en los miembros del grupo 6, Cr, Mo y W. Como era de esperar, el radio atómico del Mo es mayor que el del Cr, pero, al contrario de las espectativas, el radio atómico del W es igual que el del Mo, y no mayor. En el método Aufbau se suman 18 electrones al pasar del Cr al Mo, y todos ellos entran en las subcapas *s*, *p* y *d*. Sin embargo, entre el Mo y el W, se suman 32 electrones y 14 de ellos entran en la subcapa 4*f*. Los electrones de una subcapa *f* no apantallan bien al núcleo de los electrones más externos. En consecuencia, estos electrones externos son atraídos por el núcleo con más intensidad de la que cabría esperar. Los radios atómicos no aumentan. De hecho, en la serie de elementos en que se llena la subcapa 4*f*, los radios atómicos disminuyen un poco. Este fenómeno tiene lugar en la serie de los lantánidos ($Z = 58$ a 71) y se denomina **contracción lantánida**. La contracción lantánida se hace más evidente en la Figura 23.1.

TABLA 23.1 Propiedades de los elementos de la primera serie de transición

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Número atómico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Config. electrónica[a]	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Radio metálico, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
Energía de ionización, kJ mol^{-1}										
Primera	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Segunda	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Tercera	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
$E°$, V[b]	−2,03	−1,63	−1,13	−0,90	−1,18	−0,440	−0,277	−0,257	+0,340	−0,763
Estados de oxidación frecuentes[c]	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
Punto de fusión °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Densidad, g cm^{-3}	3,00	4,50	6,11	7,14	7,43	7,87	8,90	8,91	8,95	7,14
Dureza[d]	—	—	—	9,0	5,0	4,5	—	—	2,8	2,5
Conductividad eléctrica[e]	3	4	6	12	1	16	25	23	93	27

[a] Todos los átomos tienen la configuración interna del argón.
[b] Para el proceso de reducción $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ [excepto para el escandio, en cuyo caso el ion es $Sc^{3+}(aq)$].
[c] Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo.
[d] Valores de dureza en la escala de Mohs (*véase* la Tabla 21.2).
[e] Los valores de conductividad eléctrica relativa se refieren a un valor de 100 asignado a la plata.



◀ FIGURA 23.1
Radios atómicos de los elementos del bloque *d*
Los elementos de transición del cuarto período (azul) tienen radios inferiores a los de los miembros de los correspondientes grupos en los siguientes períodos. Esta variación no se observa al comparar los radios de los miembros del quinto período (negro) y sexto período (rojo), poniéndose de manifiesto la contracción de los radios atómicos asociada a la serie de los lantánidos.

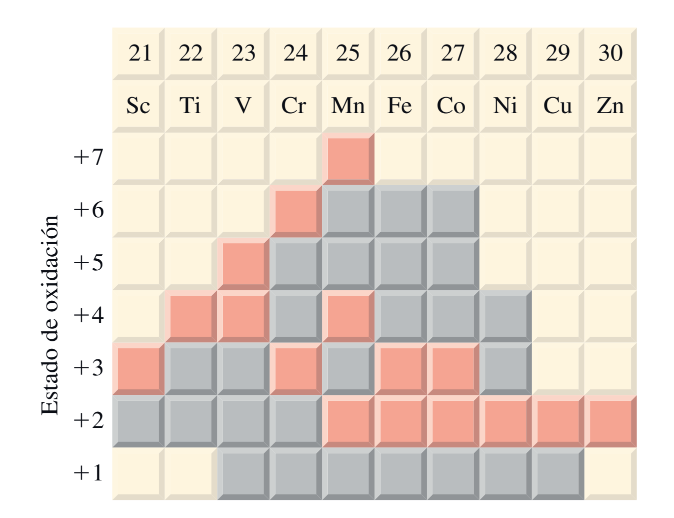
Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

Los elementos de la primera serie de transición tienen configuraciones electrónicas con las siguientes características:

- electrones internos con la configuración del argón;
- ocho miembros tienen dos electrones en un orbital 4*s* y los dos restantes (Cr y Cu) tienen un electrón 4*s*.
- el número de electrones 3*d* varía desde uno en el Sc hasta diez en el Cu y Zn.

Como hemos visto para algunos elementos representativos en los Capítulos 21 y 22, es posible que un elemento tenga varios estados de oxidación distintos. Sin embargo, suele haber un estado de oxidación del elemento que es el más frecuente. Los átomos de Ti, con configuración electrónica $[Ar]3d^2 4s^2$, tienden a formar compuestos utilizando los cuatro electrones que tienen aparte de la configuración interna del argón y muestran el estado de oxidación +4. Sin embargo, también es posible que los átomos de Ti utilicen menos electrones, como al perder los electrones $4s^2$ formando el ion Ti^{2+}. Entonces observamos para el Ti dos características: (1) varios estados de oxidación posibles, como muestra la Figura 23.2 y (2) un estado de oxidación máximo correspondiente al número de grupo, 4. Estas características se mantienen para el V, Cr y Mn, que tienen los estados de oxidación máximos +5, +6 y +7, respectivamente. Sin embargo, en los grupos 8-12 se modifica este comportamiento. Aunque el Fe, Co y Ni pueden existir en más de un estado de oxidación, no muestran la gran variedad encontrada para los miembros del comienzo de la primera serie de transición. Tampoco tienen el estado de oxidación máximo correspondiente al número del grupo. Según recorremos la primera serie de transición, aumentan la carga nuclear, el número de electrones *d* y la energía necesaria para las sucesivas ionizaciones de los electrones *d*. La formación de un enlace implicando un número elevado de electrones *d* se hace cada vez más difícil desde el punto de vista energético y para estos últimos elementos de la primera serie de transición solo se suelen encontrar los estados de oxidación más bajos.

Aunque los elementos de transición muestran variedad en sus estados de oxidación, estos estados difieren en la facilidad con la que se alcanzan y en su estabilidad. La estabilidad de un estado de oxidación para un metal de transición determinado depende de varios factores: los átomos a los que esté unido el átomo del metal de transición, si el compuesto está en forma sólida o en disolución y el pH de la disolución. Por ejemplo, el $TiCl_2$ es un compuesto bien caracterizado como sólido, pero el oxígeno disuelto en disoluciones acuosas e incluso el agua por sí sola oxidan al ion Ti^{2+} a Ti^{3+}. Por otra parte, el $Co^{3+}(aq)$ oxida fácilmente el agua a $O_2(g)$, reduciéndose él mismo a $Co^{2+}(aq)$. Sin embargo, el $Co^{3+}(aq)$ puede estabilizarse en iones complejos que tengan los ligandos adecuados.



▶ FIGURA 23.2
Estados de oxidación positivos de los elementos de la primera serie de transición
Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo y los menos habituales en gris. Algunos estados de oxidación son bastante raros. Los estados de oxidación cero o negativos se encuentran a veces en complejos de metales de transición. Por ejemplo, el estado de oxidación del Cr es –2 en el $Na_2[Cr(CO)_5]$, –1 en el $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$, y 0 en el $Cr(CO)_6$.

En general, los estados de oxidación más altos de los metales de transición se estabilizan cuando se unen al metal iones óxido o fluoruro. El término estado de oxidación *más frecuente*, utilizado en la Figura 23.2 y en otras partes del texto, significa que este estado de oxidación aparece más frecuentemente en compuestos metálicos en disolución acuosa.

Otra característica de los metales de transición es el aumento progresivo de la estabilidad de los estados de oxidación más altos según se desciende en un grupo de la tabla periódica, la tendencia opuesta de la observada para los elementos de los grupos principales. Piense en el Cr, Mo y W del grupo 6 que tienen estados de oxidación comprendidos entre +6 y −2. Hay pocos compuestos del Cr con estado de oxidación +6, mientras que abundan los del Mo y W. El cromo aparece con estados de oxidación +5 y +4 en intermedios inestables, mientras que la química del Mo y el W en estos estados es muy importante. El estado de oxidación más estable del cromo es +3. Aunque es un fuerte agente reductor, el $Cr^{2+}(aq)$ puede obtenerse fácilmente mientras que no se pueden obtener ni el Mo ni el W como cationes +2. Esta tendencia de preferencia de estados de oxidación más bajos para los primeros miembros del grupo y estados de oxidación más altos para los últimos miembros, también aparece en otros grupos de metales de transición. Por ejemplo, aunque el Fe no tiene un estado de oxidación correspondiente al número del grupo, el Os sí forma el óxido estable OsO_4, con el Os en el estado de oxidación +8.

Energías de ionización y potenciales de electrodo

Las energías de ionización son bastante constantes a lo largo de la primera serie de transición. Los valores de las primeras energías de ionización son aproximadamente iguales para los metales del grupo 2. Los potenciales estándar de electrodo incrementan su valor gradualmente a lo largo de la serie. Sin embargo, con la excepción de la oxidación de Cu a Cu^{2+}, todos estos elementos se oxidan más fácilmente que el hidrógeno. Esto significa que los metales desplazan $H_2(g)$ de $H^+(aq)$. En este capítulo aparecen más referencias a los potenciales de electrodo, en ocasiones las referencias se basan en un diagrama de potenciales de electrodo.

Compuestos iónicos y covalentes

▶ El estado de oxidación del manganeso en el Mn_2O_7 es +7. El enlace en este compuesto no es iónico, porque un ion con carga +7 tendría una densidad de carga muy grande y el Mn_2O_7 estaría muy polarizado. El Mn_2O_7 es un compuesto molecular con enlaces covalentes entre los átomos de Mn y de O.

Tenemos tendencia a pensar que los metales forman compuestos iónicos con los no metales. Este es el caso desde luego de los compuestos metálicos del grupo 1 y la mayor parte del grupo 2. Por otra parte, hemos visto que algunos compuestos metálicos tienen bastante carácter covalente; el $BeCl_2$ y el $AlCl_3(Al_2Cl_6)$, por ejemplo, son compuestos moleculares. Los compuestos de los metales de transición muestran carácter iónico y covalente. En general, los compuestos con metales de transición en sus estados de oxidación más bajos son prácticamente iónicos, y aquellos con metales en estados de oxidación más altos tienen carácter covalente. Por ejemplo, el MnO es un sólido iónico de color verde con un punto de fusión de 1785 °C, mientras que el Mn_2O_7 es un líquido molecular rojo oscuro y aceitoso, que hierve a temperatura ambiente y

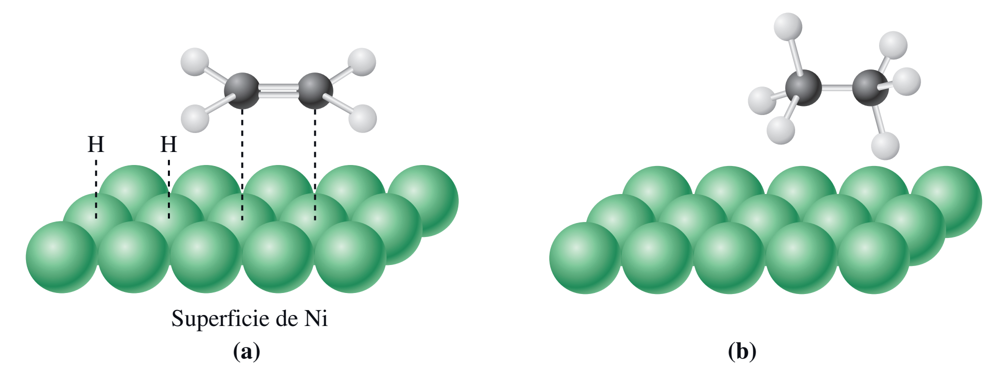
que es muy explosivo. Otra característica de los compuestos iónicos de los metales de transición son sus cationes o aniones poliatómicos en vez de monoatómicos como el VO_2^+, MnO_4^- y $Cr_2O_7^{2-}$.

Actividad catalítica

Algunos metales de transición como el Ni y Pt son buenos catalizadores heterogéneos, gracias a su extraordinaria capacidad para adsorber especies gaseosas. La capacidad de algunos iones de metales de transición para catalizar determinadas reacciones de oxidación-reducción parece basarse en la posibilidad de adoptar múltiples estados de oxidación. La formación de iones complejos puede jugar un papel importante en otros tipos de catálisis. Como se ha visto de forma introductoria en el Capítulo 18 y se verá con más detalle en el Capítulo 24, la formación de iones complejos es una característica especial de la química de los metales de transición.

La catálisis es un aspecto determinante de aproximadamente el 90 por ciento de todos los procesos de fabricación químicos y los metales de transición son frecuentemente los elementos clave en los catalizadores utilizados. Eligiendo unos pocos ejemplos: el Ni se utiliza en la hidrogenación de aceites y grasas (página 1019); el Pt, Pd y Rh se utilizan en los convertidores catalíticos de los automóviles (página 636); el Fe_3O_4 es el componente principal del catalizador utilizado en la síntesis del amoníaco (*véase* el Atención a ..., del Capítulo 15, en la página www.masteringchemistry.com) y el V_2O_5 se utiliza en la conversión de SO_2(g) a SO_3(g) en la fabricación de ácido sulfúrico (Sección 22.4).

Los metales de transición se utilizan tanto en catálisis homogénea como heterogénea. En catálisis homogénea (página 637), los reactivos, productos y catalizador se encuentran en la misma fase (generalmente líquida o gas) y el metal de transición forma parte de un compuesto o un complejo. En catálisis homogénea, los átomos o iones del metal de transición sirven como bancos de electrones que prestan electrones en el momento adecuado o los almacenan para uso posterior. En catálisis heterogénea (página 638), el catalizador está en una fase diferente de los reactivos o productos, generalmente, el catalizador suministra una superficie sobre la que tiene lugar la reacción. En la hidrogenación de aceites (Sección 22.6), se utiliza un catalizador heterogéneo. Los detalles sobre el funcionamiento del catalizador en la reacción de hidrogenación dependen, no solo del metal utilizado sino también, de las condiciones experimentales (por ejemplo, las cantidades de reactivos y la temperatura). En la Figura 23.3 se muestran los fenómenos que se piensa ocurren durante la hidrogenación del C_2H_4. Primero se adsorbe una molécula de C_2H_4 sobre el metal por la transferencia de densidad electrónica de los enlaces π del C_2H_4 a los átomos del metal en la superficie (reacción ácido-base de Lewis). Las moléculas de hidrógeno también se adsorben sobre la superficie cerca de la molécula C_2H_4, produciéndose un debilitamiento del enlace H—H. Los átomos de hidrógeno se transfieren a los átomos de carbomo de la molécula C_2H_4, produciéndose moléculas de C_2H_6, que se separan de la superficie metálica.



▲ FIGURA 23.3
Representación esquemática de la hidrogenación del C_2H_4 catalizada por un metal
(a) Las moléculas de H_2 y C_2H_4 se adsorben sobre la superficie del metal, produciendo el debilitamiento del enlace H—H y del enlace π del C_2H_4. **(b)** Los átomos de H se unen a los átomos de carbono, convirtiendo el C_2H_4 en C_2H_6, que se desorbe de la superficie del metal. Los detalles del mecanismo son objeto de debate.

▲ Imagen de los dominios magnéticos de una película de granate ferromagnético.

Color y magnetismo

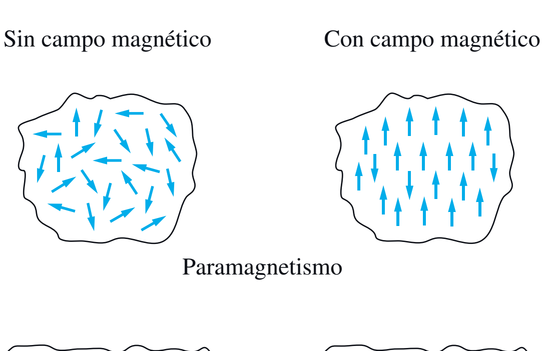
Como se explica más detalladamente en la Sección 24.6, cuando un átomo de un metal de transición forma parte de un compuesto, los cinco orbitales *d* no tienen la misma energía. Las transiciones electrónicas que tienen lugar en las subcapas *d*, son responsables del color de los compuestos de metales de transición y de sus disoluciones. Por consiguiente, los compuestos de metales de transición y sus disoluciones exhiben una gran variedad de colores.

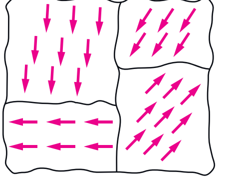
Como la mayor parte de los elementos de transición tienen las subcapas *d* parcialmente llenas, muchos metales de transición y sus compuestos son paramagnéticos, es decir, tienen electrones desapareados. Esta descripción es válida para el Fe, Co y Ni, pero estos tres metales son los únicos elementos que tienen una propiedad magnética especial: la capacidad de convertirse en imanes permanentes, una propiedad denominada **ferromagnetismo**. Una característica clave del ferromagnetismo es que en el estado sólido los átomos del metal están agrupados en regiones pequeñas denominadas *dominios* o *zonas*, que contiene un número bastante grande de átomos. Dentro de uno de estos dominios, los momentos magnéticos individuales de los átomos no se orientan al azar, sino que tienen todos la misma dirección. En una pieza de hierro no imanada los momentos de los dominios se orientan en distintas direcciones y sus efectos magnéticos se cancelan. Sin embargo, cuando el metal se sitúa bajo la acción de un campo, los momentos de los dominios se alinean entre sí y se obtiene un gran efecto magnético resultante. Este alineamiento de los dominios puede de hecho implicar el crecimiento de dominios con orientaciones favorecidas a expensas de aquellos con orientaciones desfavorables (semejante a una recristalización del material). El ordenamiento de los dominios puede mantenerse cuando el objeto se sitúa fuera de la acción del campo magnético, alcanzándose una imanación permanente. La Figura 23.4 compara el paramagnetismo con el ferromagnetismo.

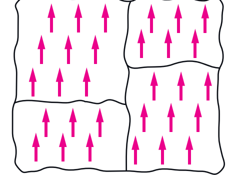
Los factores clave del ferromagnetismo son: (1) que los átomos implicados tengan electrones desapareados (una propiedad que tienen muchos átomos) y (2) que las distancias interatómicas sean de la magnitud adecuada para que puedan ordenarse los átomos en dominios. Si los átomos son muy grandes, las interacciones entre ellos son demasiado débiles para que se produzca el ordenamiento. Si los átomos son pequeños, la tendencia es a emparejarse los átomos cancelándose sus momentos magnéticos. Este valor crítico de los tamaños atómicos lo alcanzan justamente el Fe, Co y Ni. Sin embargo, es posible preparar *aleaciones* de otros metales que cumplan también esta condición. Algunos ejemplos son Al-Cu-Mn, Ag-Al-Mn y Bi-Mn.

Comparación de los elementos de transición y los grupos principales

A la hora de determinar la naturaleza del enlace químico de los elementos de los grupos principales, los orbitales más importantes son los orbitales *s* y *p* de la capa electróni-







▶ FIGURA 23.4
Comparación del ferromagnetismo y paramagnetismo
El efecto de un campo magnético sobre un material paramagnético es la alineación de los momentos magnéticos de los átomos individuales. En un material ferromagnético, hay zonas o dominios con los momentos magnéticos alineados, incluso en ausencia de un campo magnético, pero la dirección del alineamiento varía de unos dominios a otros. Bajo la acción de un campo magnético, los dominios se orientan en una sola dirección, la dirección del campo magnético.

ca más externa. Prácticamente no hay participación en el enlace de los orbitales *d* de los elementos del segundo período y los metales de los grupos 1 y 2. En los elementos de transición los orbitales *d* son tan importantes como los *s* y *p*. La mayor parte de las diferencias de comportamiento entre los elementos de transición y los grupos principales, múltiples estados de oxidación en vez de solo uno, formación de iones complejos, color, propiedades magnéticas y actividad catalítica, se deben a los orbitales que están más implicados en la formación de enlaces.

23.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

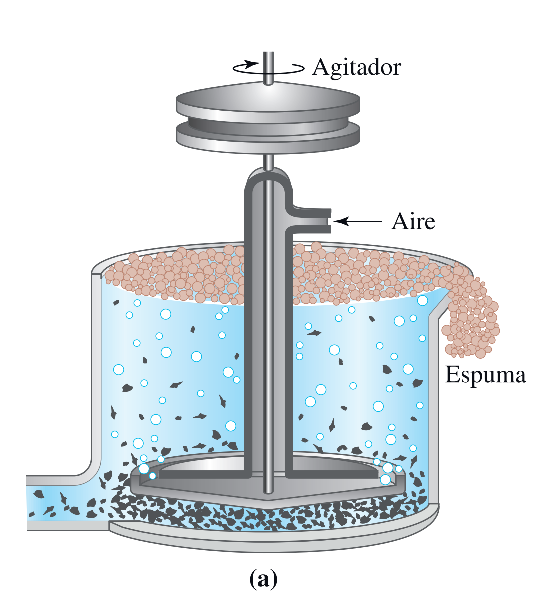
¿Por qué el estado de oxidación más estable del Fe es +3, mientras que para el Co y Ni es +2?

23.2 Principios de metalurgia extractiva

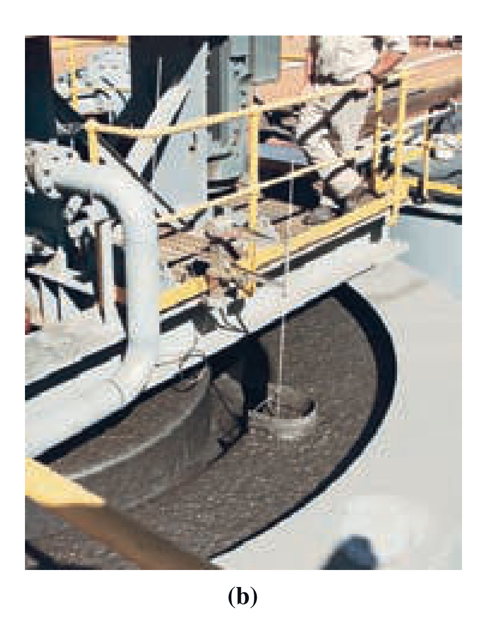
Muchos de los elementos de transición tienen aplicaciones importantes relacionadas con sus propiedades metálicas, por ejemplo, el hierro por su resistencia estructural y el cobre por su excelente conductividad eléctrica. Al contrario que los metales más reactivos de los grupos 1 y 2 y el aluminio del grupo 3, que se obtienen principalmente por métodos electrolíticos modernos, los metales de transición se obtienen por procedimientos desarrollados a lo largo de muchos siglos.

Utilizamos el término *metalurgia* para el estudio general de los metales y el término **metalurgia extractiva** para la obtención de los metales a partir de sus menas. No hay un único método de metalurgia extractiva, pero hay unas pocas operaciones básicas de aplicabilidad general. Vamos a ilustrarlas con la metalurgia extractiva del cinc.

Concentración En las operaciones de minería, el mineral del que puede extraerse el metal deseado frecuentemente constituye solo un pequeño porcentaje (del orden de las unidades y a veces incluso una fracción de la unidad) del material de la mina. Es necesario separar la mena del resto del mineral antes de proseguir con otras operaciones metalúrgicas. Un método útil es el de *flotación*, descrito en la Figura 23.5.



(a)



(b)

▲ FIGURA 23.5
Concentración de una mena por flotación
(a) Se prepara en una cuba una suspensión del mineral, reducido a polvo fino, en agua junto con aditivos adecuados, y se agita la mezcla haciendo burbujear aire. Las partículas de mineral se unen a las burbujas de aire, ascienden a la parte superior de la cuba y se recogen en forma de espuma. Las partículas de mineral de desecho (ganga) caen al fondo. **(b)** Espuma formada en el proceso de flotación.

Tostación Una mena se tuesta (calentamiento a temperaturas altas) para transformar un compuesto metálico en un óxido, que pueda ser reducido. Para el cinc las menas importantes son $ZnCO_3$ (smithsonita) y ZnS (esfalerita o blenda). El $ZnCO_3$(s), como todos los carbonatos de metales del grupo 2, cuando se calienta mucho se descompone en ZnO(s) y CO_2(g). Al calentarse mucho en presencia de aire, el ZnS(s) reacciona con el O_2(g), produciendo ZnO(s) y SO_2(g). En operaciones de fundición modernas, el SO_2(g) se convierte en ácido sulfúrico en vez de ser liberado a la atmósfera.

$$ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g) \qquad \textbf{(23.1)}$$

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad \textbf{(23.2)}$$

Reducción Si es posible se utiliza como agente reductor carbono, en forma de coque o de carbón en polvo, por su bajo coste y su fácil manejo. Tienen lugar simultáneamente varias reacciones en las que tanto el C(s) como el CO(g) actúan como agentes reductores. La reducción del ZnO se lleva a cabo a aproximadamente 1100 °C, una temperatura superior al punto de ebullición del cinc. El cinc se obtiene en forma de vapor y se condensa a líquido.

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(g) + CO(g) \qquad \textbf{(23.3)}$$

$$ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(g) + CO_2(g) \qquad \textbf{(23.4)}$$

Afino o purificación El metal obtenido por reducción química no suele tener suficiente pureza para las aplicaciones planeadas. Deben eliminarse las impurezas, es decir, hay que purificar el metal. El proceso de afino elegido depende de la naturaleza de las impurezas. Las impurezas del cinc son, en su mayor parte, Cd y Pb, que pueden eliminarse por destilación fraccionada del cinc líquido.

Sin embargo, la mayor parte del cinc obtenido en el mundo, se afina electrolíticamente, generalmente en un proceso que combina la reducción y el afino. El ZnO procedente de la tostación se disuelve en H_2SO_4(aq). Esto se representa mediante la ecuación iónica

$$ZnO(s) + 2\,H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad \textbf{(23.5)}$$

Se añade a la disolución Zn en polvo para desplazar a los metales menos activos como el Cd. A continuación se electroliza la disolución. Las reacciones de electrodo son

► El anión sulfato es un ion espectador en esta reacción y podría cancelarse.

Cátodo: $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$

Ánodo: $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Sin cambios: $SO_4{}^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4{}^{2-}(aq)$

Global: $Zn^{2+}(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow Zn(s) + 2\,H^+(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + \frac{1}{2}O_2(g)$ **(23.6)**

Observe que en la reacción global de electrólisis el Zn^{2+} se reduce a cinc metálico puro y se regenera el sulfúrico. El ácido se recicla en la reacción (23.5).

Fusión por zonas Al estudiar el descenso del punto de congelación (Sección 13.8) se supuso que el soluto es *soluble* en el disolvente líquido e *insoluble* en el disolvente sólido que congela de la disolución. Este comportamiento sugiere una manera especialmente simple de purificar un sólido: fundir el sólido y resolidificar una parte. Las impurezas permanecen en la parte que no ha solidificado y el sólido que congela está puro. En la práctica el método no es tan sencillo, porque el sólido que congela se humedece con líquido no solidificado y, por tanto, retiene algunas impurezas. Además uno o más de los solutos (impurezas) pueden ser un poco solubles en el disolvente sólido. En cualquier caso, las impurezas se distribuyen entre el sólido y el líquido, concentrándose en la fase líquida. Si el sólido que congela a partir del líquido se vuelve a fundir y el material fundido se vuelve a solidificar, el sólido obtenido en la segunda solidificación es más puro que el de la primera. Repitiendo el procedimiento cientos de veces se puede obtener un producto sólido muy puro.

EJEMPLO 23.1 Escritura de ecuaciones químicas para procesos metalúrgicos

Escriba ecuaciones químicas que representen **(a)** la tostación de galena, PbS; **(b)** la reducción de $Cu_2O(s)$ con carbón vegetal como agente reductor; **(c)** el depósito de plata pura a partir de una disolución acuosa de Ag^+.

Planteamiento

Antes de contestar estas cuestiones, tenemos que estar seguros de haber entendido los términos, *tostación*, *reducción* y *deposición*, que se han estudiado en el texto.

Resolución

(a) Es de esperar que este proceso sea prácticamente igual al de la reacción (23.2).

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$

(b) La ecuación más sencilla que se puede escribir es $Cu_2O(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu(l) + CO(g)$

(c) La semirreacción de reducción es $Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$

Conclusión

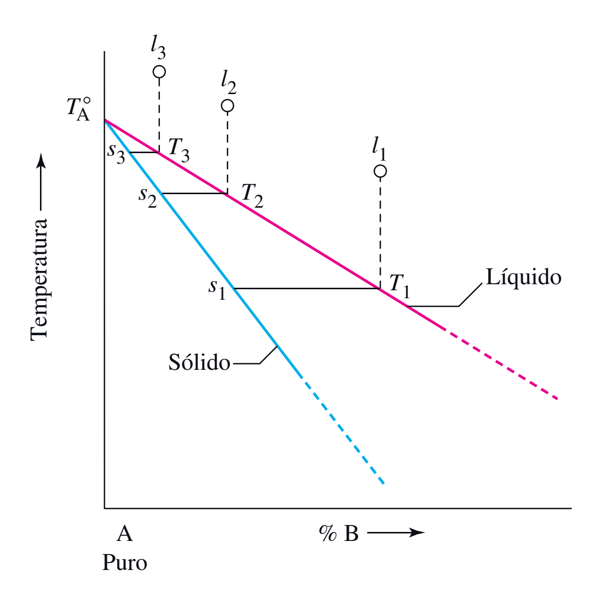
La tostación convierte un sulfuro metálico en el óxido del metal. Cuando se utiliza carbono como agente reductor, se produce CO(g) y no $CO_2(g)$. La deposición de Ag(s) requiere una semirreacción de reducción. La correspondiente semirreacción de oxidación no está especificada y tampoco se especifica si este es un proceso de electrólisis o si la plata es desplazada por un metal más activo que ella, pero estos detalles no son importantes para contestar la pregunta del problema.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba las posibles ecuaciones químicas que representen **(a)** la tostación de Cu_2S; **(b)** la reducción de WO_3 con $H_2(g)$; **(c)** la desomposición térmica del HgO en sus elementos.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba ecuaciones químicas que representen **(a)** la reducción de Cr_2O_3 a cromo con silicio como agente reductor; **(b)** la conversión de $Co(OH)_3(s)$ a $Co_2O_3(s)$ por tostación; **(c)** la producción de $MnO_2(s)$ puro a partir de $MnSO_4(aq)$ en el ánodo de una celda electrolítica. (*Sugerencia:* algunos productos sencillos no se mencionan específicamente y debe proponer los que resulten verosímiles.)

El procedimiento de purificación que se acaba de describir implica que la fusión y solidificación se hagan una detrás de otra, pero en la práctica se hacen de forma *continúa*. En el método denominado **fusión por zonas** una barra cilíndrica de material se funde y solidifica alternativamente según pasan a lo largo de la barra una serie de resistencias de calentamiento (Figura 23.6). Las impurezas se concentran en las zonas fundidas y las

◀ FIGURA 23.6
Purificación mediante fusión por zonas
Al ir desplazándose hacia la parte superior de la barra cilíndrica la resistencia de calentamiento, el material se funde. Las impurezas se concentran en la zona fundida. La porción de la barra por encima de esta zona es más puras que las porciones que están a continuación. Con cada paso de la resistencia de calentamiento, la barra se va purificando.



▲ FIGURA 23.7
Fundamento de la purificación mediante fusión por zonas
La línea roja muestra los puntos de solidificación de las disoluciones de la impureza B en la sustancia A. La línea azul indica la composición del sólido que solidifica a partir de estas disoluciones. A veces, la línea azul casi coincide con el eje de temperaturas. Cuando se enfría una disolución de composición l_1 hasta la temperatura T_1, se obtiene un sólido de composición s_1. Si se recoge de la disolución un poco de este sólido y se le funde, se obtiene un nuevo líquido, l_2. El punto de solidificación de l_2 es T_2 y la composición del sólido que solidifica a partir de esta disolución es s_2. Si se recoge de la disolución un poco de este sólido se obtiene el líquido l_3, y así sucesivamente. En cada ciclo de fusión y solidificación aumenta el punto de fusión y el punto que representa a la disolución del sólido se acerca más a A puro. En la purificación mediante fusión por zonas los ciclos de fusión y solidificación se llevan a cabo de forma continua, y no de la forma intermitente que se acaba de describir.

porciones de la barra por encima de estas zonas son un poco más puras que las porciones que están a continuación. Finalmente las impurezas se desplazan al extremo de la barra, que se corta. La base termodinámica de este procedimiento se muestra en la Figura 23.7. La fusión por zonas es capaz de producir materiales en los que los niveles de impurezas son solo de 10 partes por mil millones, un requisito habitual para sustancias utilizadas como semiconductores.

Termodinámica de la metalurgia extractiva

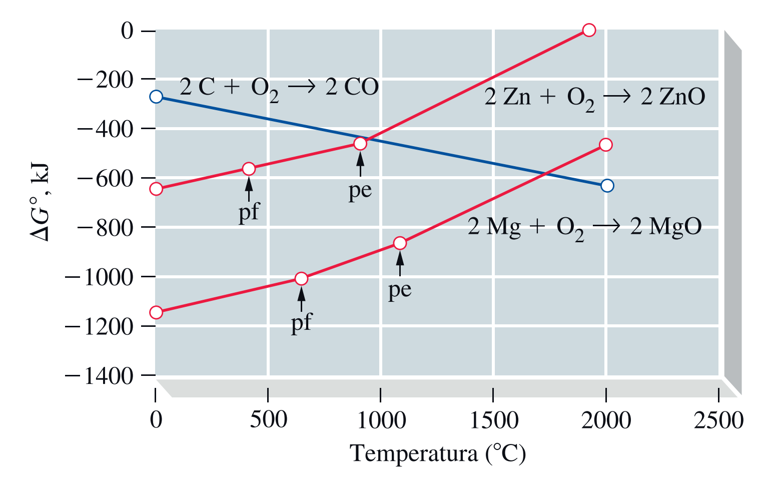
Es interesante pensar en la reducción del óxido de cinc mediante el carbono descrita por la reacción (23.3) como una competición entre el cinc y el carbono por los átomos de O, el cinc los tiene inicialmente en el ZnO y el carbono los adquiere al formarse el CO. Para establecer las condiciones de la reducción del óxido de cinc a cinc mediante el carbono, se comienza comparando las tendencias a oxidarse del cinc y el carbono. Estas tendencias pueden examinarse mediante las variaciones de las energías Gibbs.

$$\text{(a)} \quad 2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta G^\circ_{(a)}$$
$$\text{(b)} \quad 2\,Zn(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) \qquad \Delta G^\circ_{(b)}$$

RECUERDE
que un proceso no espontáneo puede tener lugar si se *acopla* con un proceso espontáneo. En la reducción del ZnO con C se acoplan el proceso no espontáneo $2\,ZnO \longrightarrow 2\,Zn + O_2$ y el proceso espontáneo $2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$.

Para saber si la reducción del óxido de cinc a cinc mediante el carbono es una reacción espontánea se necesita el valor de ΔG° para la reacción global, reacción que se obtiene invirtiendo la ecuación (b) y sumándole la (a).

$$\begin{array}{llr} \text{(a)} & 2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) & \Delta G^\circ_{(a)} \\ -\text{(b)} & 2\,ZnO(s) \longrightarrow 2\,Zn(s) + O_2(g) & -\Delta G^\circ_{(b)} \\ \hline \textit{Global}: & 2\,ZnO(s) + 2\,C(s) \longrightarrow 2\,Zn(s) + 2\,CO(g) & \Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{(a)} - \Delta G^\circ_{(b)} \end{array}$$



◀ FIGURA 23.8
Δ*G*° en función de la temperatura para algunas reacciones de la metalurgia extractiva
Las flechas señalan los puntos de las líneas correspondientes al punto de fusión (pf) y punto de ebullición (pe) del Zn y Mg. En estos puntos el estado de la materia del metal cambia de (s) a (l) y de (l) a (g), respectivamente.

Ahora hacen falta datos numéricos. En la Figura 23.8, se muestran $\Delta G^\circ_{(a)}$ y $\Delta G^\circ_{(b)}$ en función de la temperatura (línea azul y línea roja superior, respectivamente).

La Figura 23.8 muestra que, a bajas temperaturas, $\Delta G^\circ_{(b)}$ es mucho más negativo que $\Delta G^\circ_{(a)}$ haciendo que ΔG° para la reación global sea positivo y la reacción *no espontánea*. A temperaturas altas se invierte la situación: $\Delta G^\circ_{(a)}$ es más negativo que $\Delta G^\circ_{(b)}$ y la reacción global es *espontánea*. El cambio de proceso no espontáneo a espontáneo tiene lugar en el punto de intersección de las líneas roja y azul, a aproximadamente 950 °C. En ese punto ΔG° de la reacción global es *cero*.

Si se hace un estudio similar para la reducción $2\,MgO(s) + 2\,C(s) \longrightarrow 2\,Mg(g) + 2\,CO(g)$, resulta que la reacción no se hace espontánea hasta que se alcanza una temperatura superior a 1700 °C. Esta es una temperatura demasiado alta para una reacción química, por lo que no se utiliza en la metalurgia del magnesio.

Métodos alternativos en metalurgia extractiva Merece la pena mencionar algunas variaciones habituales de los métodos que hemos examinado. Primera, muchas menas contienen varios metales y no siempre es necesario separarlos. Por ejemplo una aplicación importante del vanadio, cromo y manganeso son sus aleaciones con el hierro. La obtención de cada uno de los metales por separado no tiene interés comercial. Así que la principal mena del cromo, la *cromita*, $Fe(CrO_2)_2$, puede reducirse para obtener una aleación de Fe y Cr denominada *ferrocromo*. El ferrocromo puede añadirse directamente al hierro, junto con otros metales, para obtener cierto tipo de acero. El vanadio y el manganeso pueden aislarse como óxidos, V_2O_5 y MnO_2, respectivamente. Cuando estos óxidos se añaden a compuestos que contienen hierro y se reducen las mezclas, se forman las aleaciones ferrovanadio y ferromanganeso.

23.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Por qué en la Figura 23.8 la pendiente de la línea azul es negativa y las de las otras líneas son positivas?

Recuerde que en el Capítulo 19 se vio que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ y que ΔH° no cambia mucho con la temperatura. Por tanto, la variación con la temperatura de ΔG° depende principalmente del término $-\,T\,\Delta S^\circ$. Cabe esperar que ΔS° sea negativa para la reacción $2\,Zn(s) + O_2 \longrightarrow 2\,ZnO(s)$, porque desaparece un mol de gas. El término $-T\,\Delta S^\circ$ es *positivo* y ΔG° *aumenta* al aumentar la temperatura. Por el contrario, en la reacción $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$ se forma un mol de gas, resultando un valor positivo de ΔS°. En consecuencia, $-T\,\Delta S^\circ$ es *negativo* y ΔG° *disminuye* al aumentar la temperatura.

▲ Esponja de titanio metálico, destilado a vacío, producido en el proceso Kroll.

La producción de titanio en grandes cantidades fue un logro importante de la segunda mitad del siglo veinte, impulsado en primer lugar por las necesidades de la industria de armamento y después por la aeroespacial. El acero no es adecuado como metal para estructuras de aeronaves por su alta densidad ($d = 7{,}8$ g cm^{-3}). El aluminio tiene la ventaja de su baja densidad ($d = 2{,}70$ g cm^{-3}), pero pierde resistencia a temperaturas altas. El titanio es una alternativa buena respecto al acero y aluminio para ciertos componentes de aeronaves por su densidad moderadamente baja ($d = 4{,}50$ g cm^{-3}) y porque no pierde resistencia a temperaturas altas.

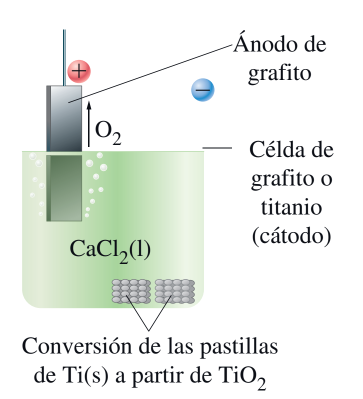
Sin embargo, el titanio metálico no puede producirse por reducción de TiO_2 con carbono porque el metal y el carbono reaccionan formándose carburos de titanio. Además, a temperaturas altas, el metal reacciona con el aire formándose TiO_2 y TiN. La metalurgia del titanio debe llevarse a cabo fuera del contacto del aire y con un metal activo como agente reductor en vez de carbono.

La primera etapa en la producción de Ti es la conversión de la mena de *rutilo* (TiO_2) en $TiCl_4$ por reacción con carbono y Cl_2(g)

$$TiO_2(s) + 2\,C(s) + 2\,Cl_2(g) \xrightarrow{800\ °C} TiCl_4(g) + 2\,CO(g) \qquad \textbf{(23.7)}$$

El $TiCl_4$ purificado se reduce a Ti a continuación con un buen agente reductor. En el *proceso Kroll* se utiliza Mg.

$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \xrightarrow{1000\ °C} Ti(s) + 2\,MgCl_2(l) \qquad \textbf{(23.8)}$$



▲ Producción electrolítica de Ti(s) a partir de TiO_2(s).

El $MgCl_2$(l) se extrae y se electroliza para obtener Cl_2 y Mg, que se reciclan en las reacciones (23.7) y (23.8), respectivamente. El Ti se obtiene en forma de una masa sinterizada (fundida) denominada *esponja de titanio*. Antes de ser utilizada, la esponja debe someterse a otros tratamientos y transformarse en aleaciones.

El proceso Kroll es lento, hace falta un semana para obtener unas pocas toneladas de Ti. Además el proceso requiere grandes medidas de seguridad porque hay que destilar a vacío y alta temperatura para separar el titanio del Mg y el $MgCl_2$. Recientemente se ha propuesto un procedimiento electrolítico para obtener Ti a partir del rutilo. Se colocan unas pastillas porosas de TiO_2 sobre el cátodo de una celda electrolítica que contiene cloruro de calcio fundido. Las pastillas se disuelven en el electrolito y los iones óxido (O_2^{2-}) se descargan en el ánodo de grafito como oxígeno. El Ti(IV) se reduce en el cátodo que es la cuba que contiene la celda electrolítica y está hecha de grafito o de titanio. El titanio se obtiene en forma de esponja. Este metodo, diseñado en Gran Bretaña por Derek Fray, George Chen y Tom Farthing, está siendo desarrollado como proceso comercial para la obtención de Ti(s) a un coste menor que el proceso Kroll.

Metalurgia del cobre La extracción del cobre a partir de sus menas (generalmente sulfuros) es bastante complicada. La razón principal de esta complejidad es que las menas de cobre suelen contener sulfuros de hierro. El esquema general de metalurgia extractiva que acabamos de ver produce cobre contaminado con hierro. Para algunos metales como el V, Cr y Mn, la contaminación con hierro no es problema porque los metales se utilizan principalmente para obtener acero. Sin embargo, se valora al cobre por las propiedades del metal puro. Para evitar la contaminación con hierro, es necesario introducir varias modificaciones en los métodos metalúrgicos habituales.

La concentración se hace por flotación y la tostación convierte los sulfuros de hierro en óxidos de hierro. El cobre se mantiene como sulfuro si la temperatura no sobrepasa 800 °C. La fusión del mineral ya tostado en un horno a 1400 °C hace que el material fundido se separe en dos capas. La capa inferior es la *mata de cobre*, que consiste principalmente en los sulfuros de cobre y hierro fundidos. La capa superior es una escoria de silicato formada por la reacción de los óxidos de Fe, Ca y Al con el SiO_2 (que suele estar presente en la mena o bien puede añadirse). Por ejemplo,

$$FeO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} FeSiO_3(1) \qquad \textbf{(23.9)}$$

▲ Escoria formada durante la fundición del mineral de cobre.

En otro horno se insufla aire a través de la mata de cobre fundida y se lleva a cabo un proceso denominado *conversión*. Primero se convierte el sulfuro de hierro restante en óxido y se forma una escoria [$FeSiO_3$(l)]. La escoria se separa y se insufla otra vez aire en el

horno. Entonces tienen lugar las siguientes reacciones que proporcionan como producto Cu con una pureza de alrededor del 98-99 por ciento.

$$2\,Cu_2S(l) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu_2O(l) + 2\,SO_2(g) \quad \textbf{(23.10)}$$

$$2\,Cu_2O(l) + Cu_2S(l) \xrightarrow{\Delta} 6\,Cu(l) + SO_2(g) \quad \textbf{(23.11)}$$

El producto de la reacción (23.11) se denomina *cobre negro* por la presencia de ampollas o vesículas de $SO_2(g)$. Puede utilizarse cuando no sea necesaria una gran pureza, como en tuberías.

El afino para obtener cobre de gran pureza se lleva a cabo electrolíticamente por el método descrito en la Sección 20.8. Para las aplicaciones eléctricas se requiere cobre de gran pureza.

Procesos pirometalúrgicos El método metalúrgico basado en la tostación de una mena seguida por la reducción de un óxido a metal se denomina **pirometalurgia**, el prefijo «piro» indica que son necesarias temperaturas altas. Algunas características de la pirometalurgia son

- grandes cantidades de materiales de desecho producidas al concentrar menas de poca riqueza;
- gran consumo de energía para mantener las altas temperaturas necesarias para la tostación y reducción de los minerales;
- emisiones gaseosas que deben controlarse, como la de $SO_2(g)$ en la tostación.

Muchos de los procesos metalúrgicos ya descritos son de este tipo.

Procesos hidrometalúrgicos En hidrometalurgia se manejan agua y disoluciones acuosas a temperaturas moderadas en vez de sólidos secos a temperaturas altas. Generalmente la hidrometalurgia incluye tres etapas.

1. *Lixiviación*: mediante un líquido se extraen los iones metálicos del mineral. Los agentes de lixiviación son agua, ácidos, bases y disoluciones salinas. Pueden también intervenir en el proceso reacciones de oxidación-reducción.
2. *Purificación y concentración*: las impurezas se separan y la disolución obtenida por lixiviación puede hacerse más concentrada. Los métodos utilizados incluyen la adsorción de impurezas sobre la superficie de carbón vegetal activado, el intercambio iónico y la evaporación de agua.
3. *Precipitación:* los iones metálicos deseados se precipitan como sólidos iónicos o se reducen al metal libre, frecuentemente por electrólisis.

La hidrometalurgia ha sido utilizada desde hace mucho tiempo para obtener la plata y el oro de sus fuentes naturales. Una mena típica de oro procesada actualmente en los Estados Unidos tan solo tiene aproximadamente 10 g de Au por tonelada de mineral. La etapa de lixiviación cuando se procesa oro se denomina proceso de *cianuración*: el proceso se basa en la siguiente reacción:

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \quad \textbf{(23.12)}$$

El $[Au(CN)_2]^-(aq)$ se filtra y se concentra. A continuación se desplaza el Au(s) de la disolución mediante un metal activo como el cinc.

$$2[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) \quad \textbf{(23.13)}$$

En un proceso hidrometalúrgico del cinc, se lleva a cabo la lixiviación del mineral de sulfuro de cinc utilizando una disolución de ácido sulfúrico a 150 °C y una presión de oxígeno de aproximadamente 7 atm. La reacción global es:

$$ZnS(s) + H_2SO_4(aq) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + S(s) + H_2O(l) \quad \textbf{(23.14)}$$

En este proceso no hay emisión de $SO_2(g)$. Además las impurezas de mercurio en el mineral de ZnS quedan retenidas en la disolución de lixiviación en vez de emitirse junto con el $SO_2(g)$, como en el proceso de tostación tradicional. Después de la lixi-

viación, se electroliza el $ZnSO_4$(aq) produciéndose Zn puro en el cátodo y se regenera el H_2SO_4(aq), *véase* la reacción (23.6). El H_2SO_4(aq) se utiliza de nuevo en la lixiviación.

23.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En el texto se describe la producción de cinc puro a partir de la mena de sulfuro de cinc, tanto por el proceso pirometalúgico como por el hidrometalúrgico. ¿En qué aspectos son diferentes los dos procesos, y en qué son similares?

▶ Un poco más de la mitad del hierro y acero producidos en los Estados Unidos proceden de hierro y acero reciclados.

23.3 Metalurgia del hierro y el acero

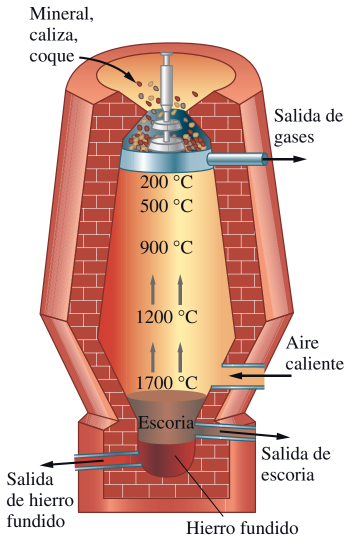
El hierro es el metal más utilizado de la corteza terrestre y por este motivo se dedica esta sección a estudiar con cierto detalle la metalurgia del hierro y su principal aleación, el acero. Hace unos 3000 años que se obtuvo por primera vez en la India un tipo de acero denominado *wootz*, acero que se hizo famoso en la antigüedad como acero de Damasco, apreciado para hacer espadas por su flexibilidad y su capacidad de mantener un hoja afilada. Desde aquella época ha habido muchos avances tecnológicos. Entre ellos están la introducción de los altos hornos alrededor del año 1300 de nuestra era, el convertidor Bessemer en 1856, el horno de hogar abierto en la década de 1860 y, en la década de 1950, el horno de oxígeno básico. Sin embargo, el conocimiento completo de los procesos de fabricación del hierro y el acero, basado en conceptos de termodinámica, equilibrio y cinética, no ha sido desarrollado hasta las últimas décadas.

Arrabio

Las reacciones que tienen lugar en un alto horno son complejas. Una representación muy simplificada de la reducción de la mena de hierro a hierro impuro es

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g) \qquad \textbf{(23.15)}$$

En la Tabla 23.2 se da una descripción más completa de las reacciones del alto horno, incluyendo la eliminación de impurezas en forma de escoria. Se incluyen las temperaturas aproximadas de estas reacciones, de manera que pueda establecerse en qué región del alto horno representado en la Figura 23.9 tienen lugar.



▲ FIGURA 23.9
Diagrama de un alto horno
El mineral de hierro, el coque y la caliza se introducen por la parte superior del horno y el aire caliente por la parte inferior. Las temperaturas más altas se alcanzan cerca de la base del horno, donde se recogen el hierro y la escoria fundidos. Las reacciones principales que tienen lugar en el alto horno se muestran en la Tabla 23.2.

TABLA 23.2 Reacciones principales del alto horno

Formación de los agentes reductores gaseosos, CO(g) y H_2(g):
$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ (> 600 °C)
$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
Reducción del óxido de hierro:
$3\,CO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$ (900 °C)
$3\,H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$ (900 °C)
Formación de escorias para eliminar impurezas del mineral:
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$ (800–900 °C)
$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3(l)$ (1200 °C)
$6\,CaO + P_4O_{10} \longrightarrow 2\,Ca_3(PO_4)_2(l)$ (1200 °C)
Formación de impurezas en el hierro:
$MnO + C \longrightarrow Mn + CO$ (1400 °C)
$SiO_2 + 2\,C \longrightarrow Si + 2\,CO$ (1400 °C)
$P_4O_{10} + 10\,C \longrightarrow 4\,P + 10\,CO$ (1400 °C)

La carga del alto horno, es decir, los reactivos sólidos, consisten en mineral de hierro, coque, un fundente para formar la escoria y quizás algo de chatarra. Las proporciones exactas dependen de la composición del mineral de hierro y sus impurezas. Las menas habituales del hierro son los óxidos y el carbonato: hematites (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$) y siderita ($FeCO_3$). La misión del fundente es mantener la proporción adecuada de óxidos ácidos (SiO_2, Al_2O_3 y P_4O_{10}) y óxidos básicos (CaO, MgO y MnO), de manera que se obtenga una escoria de silicato, aluminato o fosfato que se funda fácilmente. Como en la mayor parte de las menas predominan los óxidos ácidos, el fundente generalmente utilizado es calcita, $CaCO_3$, o dolomita $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

El hierro obtenido en el alto horno se denomina **arrabio** y contiene aproximadamente 95 por ciento de Fe, 3-4 por ciento de C y cantidades variables de otras impurezas. El *hierro colado o fundición* puede obtenerse vertiendo el arrabio directamente en moldes con la forma deseada. El hierro colado es muy duro y frágil y solo puede utilizarse en piezas que no vayan a estar sometidas a esfuerzos o a cambios rápidos de temperatura (choque térmico), como los bloques de motores, los tambores de freno y los soportes de transmisión en automóviles.

▲ Vertido del arrabio.

◀ El choque térmico se produce cuando un objeto experimenta un cambio brusco de temperatura. Los bloques de motores alcanzan temperaturas elevadas, pero se enfrían lentamente, por lo que no sufren variaciones bruscas de temperatura.

Acero

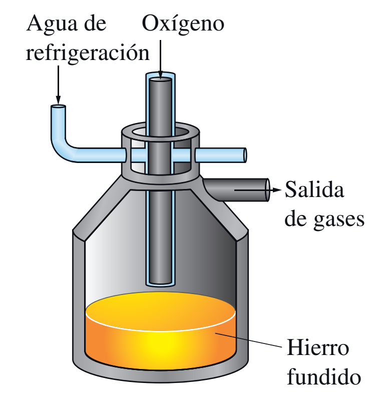
Los cambios fundamentales que deben hacerse para transformar el arrabio en **acero** son

1. Reducir el contenido de carbono desde el 3-4 por ciento del arrabio hasta 0-1,5 por ciento en el acero.
2. Eliminar mediante formación de escorias, el Si, Mn y P (todos ellos presentes en el arrabio en cantidades aproximadas del 1 por ciento), junto con otras impurezas presentes en menor cuantía.
3. Añadir elementos de aleación (como Cr, Ni, Mn, V, Mo y W), que confieran al acero las propiedades deseadas.

◀ El acero fabricado con 18 por ciento de Cr y 8 por ciento de Ni resiste la corrosión y se le conoce con la denominación *acero inoxidable*.

El método de fabricación de acero más importante hoy en día es el **proceso de oxígeno básico**. En este proceso se introducen en un horno gas oxígeno a aproximadamente 10 atm de presión y caliza en polvo por medio de un tubo enfriado con agua (denominado *lanza*), y se descargan sobre el arrabio fundido (Figura 23.10). Las reacciones que tienen lugar (Tabla 23.3) alcanzan los primeros dos objetivos establecidos para la obtención de un acero. El tiempo de reacción habitual es 22 minutos. El recipiente de la reacción se bascula para retirar la escoria líquida que flota sobre el hierro y a continuación se añaden los elementos que se desean en la aleación.

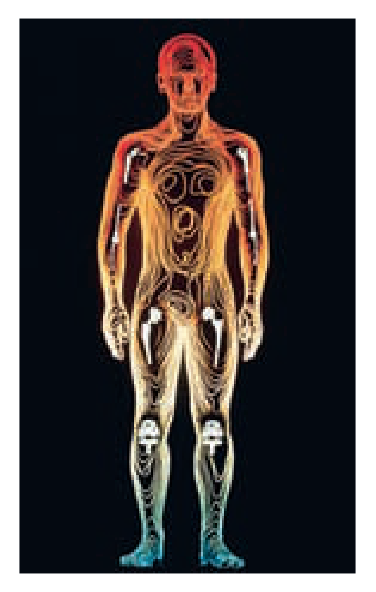
La fabricación de acero ha experimentado rápidos cambios tecnológicos. Se prevee la posibilidad de fabricar hierro y acero directamente a partir del mineral de hierro en un proceso de una sola etapa, proceso continuo, a temperaturas inferiores a los puntos de fusión de todos los materiales utilizados. En la *reducción directa del hierro*, se utilizan como agentes reductores el CO(g) y H_2(g) obtenidos en la reacción entre vapor de agua y gas natural. La viabilidad económica de este proceso depende de la disponibilidad de gas natural. Actualmente solo se produce por reducción directa un pequeño porcentaje de la producción mundial de hierro, pero este proceso tiene una importancia creciente en la industria del hierro y del acero, especialmente en Oriente Medio y Sudamérica.



▲ FIGURA 23.10
Horno de oxígeno básico

TABLA 23.3 Reacciones de los procesos de fabricación de acero

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$$
$$2\,FeO + Si \longrightarrow 2\,Fe + SiO_2$$
$$FeO + Mn \longrightarrow Fe + MnO$$
$$FeO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{FeSiO_3}$$
$$MnO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{MnSiO_3}$$
$$4\,P + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$
$$6\,CaO + P_4O_{10} \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{2\,Ca_3(PO_4)_2}$$



▲ Representación generada por ordenador de los implantes de titanio en articulaciones de hombros, codos, cadera y rodillas.

▲ El TiO_2(s), de color blanco, es el pigmento más utilizado en pinturas; mezclado con otros componentes proporciona el color deseado.

23.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Escriba la ecuación química ajustada para la reducción directa del óxido de hierro(III) por el gas hidrógeno.

23.4 Elementos de la primera serie de transición: del escandio al manganeso

Las propiedades y aplicaciones de la primera serie de metales de transición son muy variadas, e ilustran espectacularmente el comportamiento periódico, a pesar de las pequeñas variaciones observadas para algunas de las propiedades atómicas mostradas en la Tabla 23.1. La obtención, aplicaciones y reacciones de los compuestos de estos metales ilustran conceptos que ya hemos estudiado, incluyendo la variabilidad de los estados de oxidación.

Escandio

El escandio es un metal poco conocido, aunque no es especialmente escaso. El escandio constituye aproximadamente el 0,0025 por ciento de la corteza terrestre y es por ello más abundante que muchos metales más conocidos como el plomo, uranio, molibdeno, wolframio, antimonio, plata, mercurio y oro. Su principal mineral es la *thortveitita*, $Sc_2Si_2O_7$. Sin embargo, la mayor parte del escandio se obtiene de menas de uranio, de las que forma parte en solo aproximadamente 0,01 por ciento en masa. El escandio no tiene muchas aplicaciones y su producción se expresa en gramos o kilogramos, en vez de toneladas. Una aplicación son las lámparas de alta intensidad. El metal puro se suele preparar por electrólisis de una mezcla fundida de $ScCl_3$ y otros cloruros.

Debido a su configuración electrónica de gas noble, el ion Sc^{3+} no tiene las propiedades características de los iones de los metales de transición. Por ejemplo, el ion es incoloro y diamagnético, lo mismo que la mayor parte de sus sales. En su comportamiento químico, el ion Sc^{3+} se parece más al ion Al^{3+}, como en la hidrólisis de $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ para dar disoluciones ácidas y en la formación del hidróxido anfótero gelatinoso, $Sc(OH)_3$.

Titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante y constituye el 0,6 por ciento de la corteza terrestre sólida. El metal es muy apreciado por su baja densidad, gran fortaleza y resistencia a la corrosión. Las primeras dos propiedades son el motivo de su utilización en la industria aereoespacial y la tercera de su utilización en la industria química, en tuberías, piezas de bombas y vasijas de reacción. El titanio también se utiliza en implantes dentales y otros implantes óseos. El metal proporciona un soporte fuerte y los huesos se unen al implante de titanio, haciéndole parte del cuerpo.

Varios compuestos del titanio tienen una importancia comercial especial. El *tetracloruro de titanio*, $TiCl_4$, es la materia prima para obtener otros compuestos de Ti y tiene un papel primordial en la metalurgia del titanio. El $TiCl_4$ también se utiliza en catalizadores para producir plásticos. El método habitual de obtención de $TiCl_4$ incluye la reacción del rutilo (TiO_2), que se encuentra en la naturaleza, con carbono y Cl_2(g) [reacción (23.7)].

El $TiCl_4$ es un líquido incoloro (punto de fusión −24 °C; p. ebullición 136 °C). En el estado de oxidación +4 están implicados en la formación del enlace todos los electrones de valencia de los átomos de Ti. En este estado de oxidación el Ti se parece mucho a los elementos del grupo 14, algunas propiedades y la forma molecular tetraédrica son semejantes a las del CCl_4 y $SiCl_4$. Hay un tipo de granadas de humo basadas en la hidrólisis del $TiCl_4$, llevada a cabo en aire húmedo, en las que el TiO_2(s) es el humo.

$$TiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow TiO_2(s) + 4\,HCl(g)$$

El $SiCl_4$ también produce humos en el aire húmedo, según una reacción similar.

El TiO_2, *dióxido de titanio*, tiene un color blanco brillante y es opaco, inerte y no tóxico. Debido a estas propiedades y su relativo bajo coste, es el pigmento blanco más utilizado

para pinturas en la actualidad. El TiO_2 ha desplazado al carbonato básico de plomo, denominado albayalde, que es tóxico. El TiO_2 también se utiliza para blanquear el papel y en vidrios, cerámicas, recubrimientos de suelos y cosméticos.

Para obtener el TiO_2 destinado a estas y otras aplicaciones se pasa una mezcla gaseosa de $TiCl_4$ y O_2 a través de un tubo de sílice a aproximadamente 700 °C:

$$TiCl_4(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g)$$

Vanadio

El vanadio es un elemento bastante abundante (0,02 por ciento de la corteza terrestre) que se encuentra en docenas de menas. Sus menas principales como la *vanadinita* $3\,Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, son bastante complejas. La metalurgia del vanadio no es sencilla, pero puede obtenerse vanadio de gran pureza (99,99 por ciento). Sin embargo, para una mayoría de aplicaciones, el V se obtiene en forma de una aleación vanadio-hierro, el *ferrovanadio*, que contiene del 35 al 95 por ciento de V. Alrededor del 80 por ciento del vanadio obtenido se utiliza en la producción de acero. Los aceros con vanadio se emplean en aplicaciones que requieren resistencia y fortaleza, como en muelles y máquinas herramienta de gran velocidad.

▲ FIGURA 23.11
Especies del vanadio en disolución
La disolución amarilla tiene vanadio como VO_2^+, en el estado de oxidación +5. En la disolución azul está como VO^{2+}, estado de oxidación +4. La disolución verde contiene V^{3+} y la disolución violeta V^{2+}.

El compuesto más importante del vanadio es el pentóxido, V_2O_5, utilizado principalmente como catalizador, como en la conversión del $SO_2(g)$ a $SO_3(g)$ en el método de contacto para la obtención de ácido sulfúrico. La actividad del V_2O_5 como catalizador de oxidación puede estar relacionada con su pérdida reversible de oxígeno, que tiene lugar entre 700 y 1100 °C.

El vanadio presenta en sus compuestos gran variedad de estados de oxidación, formando en cada uno de ellos un óxido o ion. Las disoluciones acuosas de los iones presentan colores característicos (Figura 23.11). Las propiedades ácido-base de los óxidos de vanadio están de acuerdo con los factores ya comentados: si el átomo metálico central está en un estado de oxidación bajo, el óxido actúa como una base; en los estados de oxidación más altos del átomo central las propiedades ácidas adquieren importancia. Los óxidos de vanadio con el V en los estados de oxidación +2 y +3 son básicos, mientras que aquellos con V en los estados de oxidación +4 y +5 son anfóteros.

La mayor parte de los compuestos del vanadio en su estado de oxidación más alto (+5) son buenos agentes oxidantes. En el estado de oxidación +2, el vanadio (como V^{2+}) es un buen agente reductor. Las relaciones de oxidación-reducción entre las especies iónicas representadas en la Figura 23.11 se resumen en la Tabla 23.4.

Cromo

Aunque solo se encuentra en la corteza terrestre en 122 partes por millón (0,0122 por ciento), el cromo es uno de los metales más importantes en la industria. En la Sección 23.2 se examinó la obtención de ferrocromo a partir de *cromita*, $Fe(CrO_2)_2$. El metal cromo por sí solo es duro y mantiene una superficie brillante gracias a la acción protectora de una capa de óxido invisible. Debido a su resistencia a la corrosión, el cromo se utiliza mucho para bañar otros metales.

◀ La palabra *cromo* procede de la palabra griega *chroma* que significa color, un nombre adecuado dada la variedad de colores que presentan los compuestos del cromo.

TABLA 23.4 Estados de oxidación (EO) del vanadio en medio ácido

Cambio E.O.	Semirreacción de reducción	*E°*
$+5 \longrightarrow +4$:	$\underset{\text{(amarillo)}}{VO_2^+(aq)} + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(azul)}}{VO^{2+}(aq)} + H_2O(l)$	1,000 V
$+4 \longrightarrow +3$:	$VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(verde)}}{V^{3+}(aq)} + H_2O(l)$	0,337 V
$+3 \longrightarrow +2$:	$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(violeta)}}{V^{2+}(aq)}$	−0,255 V
$+2 \longrightarrow 0$:	$V^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow V(s)$	−1,13 V

EJEMPLO 23.2 Predicción de una reacción de oxidación-reducción a partir de los datos de potenciales de electrodo

¿Puede utilizarse el $MnO_4^-(aq)$ para oxidar el VO^{2+} a VO_2^+ en condiciones estándar y medio ácido? En caso afirmativo, escriba una ecuación ajustada para la reacción redox.

Planteamiento

Empezamos escribiendo las dos semiecuaciones, una para la reducción del MnO_4^- a Mn^{2+} y la otra para la oxidación del VO^{2+} a VO_2^+, ambas en medio ácido. Uno de los valores de $E°$ está en la Tabla 23.4 y el otro en la Tabla 20.1. Combinamos los valores de $E°$ para obtener $E°_{cel}$.

Reducción: $$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Oxidación: $$5(VO^{2+} + H_2O \longrightarrow VO_2^+ + 2\,H^+ + e^-)$$

Global: $$5\,VO^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 5\,VO_2^+(aq) + Mn^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$$

$$E°_{cel} = E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E°_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}51\text{ V} - 1{,}000\text{ V} = 0{,}51\text{ V}$$

Como $E°_{cel}$ es positivo, el MnO_4^- deberá oxidar al VO^{2+} a VO_2^+, en condiciones estándar y medio ácido.

Conclusión

Utilizando la Ecuación (20.17) se puede verificar fácilmente que la K para la reacción global es muy grande (mayor que 1×10^{43}), que es otra indicación de la capacidad del $MnO_4^-(aq)$ para oxidar al $VO^{2+}(aq)$ a $VO_2^+(aq)$.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Utilice los datos de las Tablas 20.1 y 23.4 para determinar si el ácido nítrico puede oxidar al $V^{3+}(aq)$ a $VO^{2+}(aq)$, en condiciones estándar. En caso afirmativo escriba una ecuación ajustada para la reacción.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Elija en la Tabla 20.1 un *agente reductor* que pueda utilizarse para reducir el VO^{2+} a V^{2+} en condiciones estándar y medio ácido. Considere que la reducción tiene lugar en dos etapas: $VO^{2+} \longrightarrow V^{3+} \longrightarrow V^{2+}$ y tenga en cuenta que el V^{2+} no debe reducirse a V(s).

El acero se croma utilizando una disolución acuosa de CrO_3 y H_2SO_4. El baño obtenido es fino y poroso y tiende a resquebrajarse a menos que primero se recubra el acero con cobre o níquel, que proporcionan el verdadero recubrimiento protector. A continuación se baña con cromo por motivos decorativos. La eficiencia del baño de cromo es limitada porque en la reducción del Cr(VI) a Cr(0) se producen solo $\frac{1}{6}$ mol Cr por mol de electrones. En otras palabras, los baños de cromo necesitan grandes cantidades de energía eléctrica comparados con otros baños metálicos.

El cromo, como el vanadio, presenta gran variedad de estados de oxidación (EO) en disolución acuosa, cada uno de ellos con un color distinto.

► Los colores también pueden depender de otras especies presentes en la disolución. Por ejemplo, si el valor de $[Cl^-]$ es grande, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ se convierte en $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ y el color cambia de violeta a verde.

EO + 2: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, azul

EO + 3: (medio ácido) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, violeta (medio básico) $[Cr(OH)_4]^-$, verde

EO + 6: (medio ácido) $Cr_2O_7^{2-}$, naranja (medio básico) CrO_4^{2-}, amarillo

Los óxidos e hidróxidos de cromo siguen los principios generales del comportamiento ácido-base. El CrO es básico, el Cr_2O_3 es anfótero y el CrO_3 es ácido.

El cromo puro reacciona con HCl(aq) o $H_2SO_4(aq)$ diluidos obteniéndose $Cr^{2+}(aq)$. El ácido nítrico y otros agentes oxidantes alteran la superficie del metal (quizás por formación de un recubrimiento de óxido) y hacen al metal resistente a la acción de otros reactivos, el metal se *pasiva*. Una fuente de compuestos de cromo preferible al metal puro son los cromatos de metales alcalinos, que contienen Cr(VI) y que pueden obtenerse del mineral cromita por reacciones como:

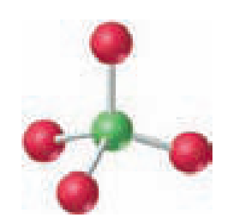
$$4\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe_2O_3 + 8\,Na_2CrO_4 + 8\,CO_2 \qquad \textbf{(23.16)}$$

El *cromato de sodio*, Na_2CrO_4, obtenido en esta reacción es la base de muchos compuestos de cromo importantes en la industria.

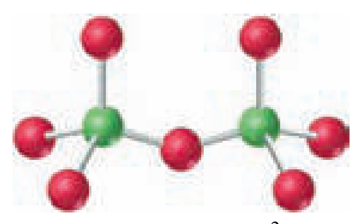
El estado de oxidación Cr(VI) también se presenta en el óxido rojo, CrO_3. Como cabe esperar, este óxido se disuelve en agua, produciendo una disolución muy ácida.

Sin embargo, el producto de la reacción no es el ácido crómico, H_2CrO_4, que nunca ha sido aislado en estado puro. En su lugar, la reacción observada es

$$2\,CrO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \tag{23.17}$$



Ion cromato (CrO_4^{2-})



Ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)

Es posible cristalizar una sal *dicromato* a partir de una disolución acuosa de CrO_3. Si la disolución se hace básica, el color cambia de naranja a amarillo. En medio básico, solo pueden cristalizarse sales *cromato*. Así, el que una disolución contenga Cr(VI) como $Cr_2O_7^{2-}$ o CrO_4^{2-} o una mezcla de ambos, depende del pH. Las ecuaciones pertinentes son las siguientes:

$$2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l) \tag{23.18}$$

$$K_c = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2} = 3.2 \times 10^{14} \tag{23.19}$$

El principio de Le Châtelier predice que la reacción directa del equilibrio (23.18) está favorecida en medio ácido y la especie con Cr(VI) que predomina es $Cr_2O_7^{2-}$. En medio básico, se eliminan los iones H^+ y está favorecida la reacción inversa, formándose CrO_4^{2-} como especie principal. Es necesario controlar cuidadosamente el pH cuando se utiliza $Cr_2O_7^{2-}$ como agente oxidante o CrO_4^{2-} como agente precipitante. Además la Ecuación (23.19) puede utilizarse para calcular las cantidades relativas de los dos iones en función de $[H^+]$.

El ion cromato puede utilizarse en medio básico para precipitar cromatos de metales como $BaCrO_4(s)$ y $PbCrO_4(s)$, pero no es un buen agente oxidante; no se reduce fácilmente.

$$CrO_4^{2-}(aq) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow [Cr(OH)_4]^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \quad E° = -0{,}13\text{ V}$$

Los dicromatos no son buenos agentes de precipitación, pero son excelentes agentes oxidantes y se utilizan en muchos procesos industriales. Por ejemplo, en el proceso de curtido con cromo se sumergen las pieles en $Na_2Cr_2O_7(aq)$, que se reduce mediante $SO_2(g)$ al sulfato básico de cromo, $Cr(OH)SO_4$, que es soluble. El colágeno, una proteína de las pieles, reacciona formándose un complejo de cromo insoluble. Las pieles se transforman en *cuero*, un material fuerte, adaptable y resistente al ataque biológico.

Los dicromatos se reducen fácilmente a Cr_2O_3. En el caso del dicromato de amonio, simplemente calentando el compuesto se obtiene Cr_2O_3, en una reacción espectacular (Figura 23.12).

▲ FIGURA 23.12
Descomposición del $(NH_4)_2Cr_2O_7$
El dicromato de amonio (izquierda) contiene un agente oxidante, $Cr_2O_7^{2-}$, y un agente reductor, NH_4^+. Los productos de la reacción entre estos dos iones son $Cr_2O_3(s)$ (derecha), $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. También se desprende mucha luz y calor (centro).

▶ FIGURA 23.13
Relación entre el Cr^{2+} y el Cr^{3+}
La disolución azul de la izquierda se prepara disolviendo el metal cromo en HCl(aq) y contiene Cr^{2+}(aq). Al cabo de unos minutos, el oxígeno atmosférico oxida al Cr^{2+}(aq) a Cr^{3+}(aq) (disolución verde de la derecha). El color verde se debe al ion complejo $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$(aq).

Los compuestos de cromo(II) pueden obtenerse por reducción de compuestos de Cr(III) con cinc en medio ácido o por electrólisis con un cátodo de plomo. La característica principal de los compuestos de Cr(II) es su capacidad reductora.

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}424 \text{ V}$$

Es decir, la oxidación de Cr^{2+}(aq) tiene lugar con gran facilidad. De hecho, las disoluciones de Cr(II) pueden utilizarse para eliminar trazas de O_2(g) en gases, por medio de la siguiente reacción, ilustrada en la Figura 23.13.

$$4\,Cr^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E°_{cel} = +1{,}653 \text{ V}$$

El Cr puro puede obtenerse en cantidades pequeñas reduciendo el Cr_2O_3 con Al en una reacción similar a la reacción de la termita.

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l) \qquad \textbf{(23.20)}$$

Manganeso

El manganeso es un elemento bastante abundante que constituye aproximadamente el 1 por ciento de la corteza terrestre. Su mineral principal es la *pirolusita*, MnO_2. Como el V y Cr, el Mn tiene su aplicación más importante en la producción de acero, generalmente en la aleación hierro-manganeso denominada *ferromanganeso*. El ferromanganeso se obtiene reduciendo una mezcla de los minerales pirolusita y hematites con carbono.

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5\,C \xrightarrow{\Delta} \underbrace{Mn + 2\,Fe}_{\text{Ferromanganeso}} + 5\,CO$$

El Mn participa en la purificación del hierro al reaccionar con el azufre y el oxígeno, eliminándolos por formación de escorias. Además el Mn aumenta la dureza del acero. El acero que contiene proporciones altas de Mn es muy fuerte y resistente al uso en aplicaciones tales como railes de ferrocarril, palas excavadoras y aplanadoras.

La configuración electrónica del Mn es $[Ar]3d^5 4s^2$. Utilizando primero los dos electrones $4s$ y después, de modo consecutivo, sus cinco electrones desapareados $3d$, el manganeso presenta todos los estados de oxidación comprendidos de +2 a +7. Las reacciones más importantes de los compuestos de manganeso son las reacciones de oxidación-reducción. La Figura 23.14 muestra los diagramas de potenciales de electrodo estándar. Estos diagramas ayudan a entender las siguientes observaciones.

- El Mn^{3+}(aq) es inestable, es decir, la dismutación es espontánea.

$$2\,Mn^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) \qquad E°_{cel} = 0{,}54 \text{ V} \qquad \textbf{(23.21)}$$

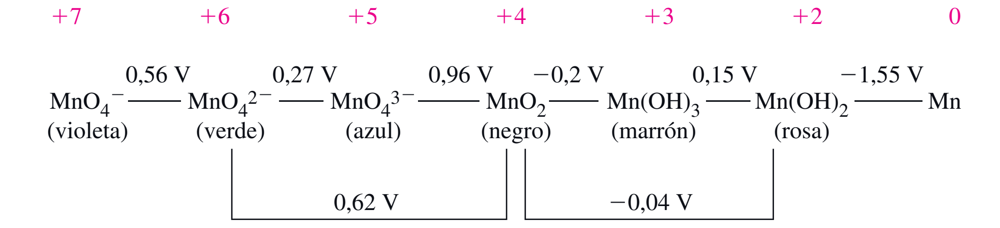
Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):

+7 +6 +4 +3 +2 0

MnO_4^- (violeta) —0,56 V— MnO_4^{2-} (verde) —2,27 V— MnO_2 (negro) —0,95 V— Mn^{3+} (rojo) —1,49 V— Mn^{2+} (rosa pálido) —−1,18 V— Mn

MnO_4^- → MnO_2: 1,70 V; MnO_2 → Mn^{2+}: 1,23 V

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):



◀ FIGURA 23.14
Diagramas de potenciales estándar de electrodo para el manganeso

- El ion manganato, MnO_4^{2-} también es inestable en medio ácido; su dismutación es espontánea.

$$3\,MnO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{cel} = 1{,}70\ V \quad \textbf{(23.22)}$$

- Si $[OH^-]$ tiene un valor suficientemente alto, puede invertirse la siguiente reacción; por tanto, el ion manganato puede mantenerse como especie estable en un medio muy básico.

$$3\,MnO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,MnO_4^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}04\ V \quad \textbf{(23.23)}$$

El dióxido de manganeso se utiliza por sí mismo en pilas secas, en vidrios y barnices cerámicos y como catalizador, además es la fuente principal de compuestos de manganeso. Cuando se calienta MnO_2 en presencia de una base y un agente oxidante, se produce una sal manganato.

$$3\,MnO_2 + 6\,KOH + KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 3\,K_2MnO_4 + KCl + 3\,H_2O$$

El K_2MnO_4 se extrae con agua de la masa fundida y puede oxidarse a $KMnO_4$, *permanganato de potasio*, (con Cl_2 como agente oxidante, por ejemplo). El permanganato de potasio, $KMnO_4$, es un agente oxidante importante en el laboratorio. Para análisis químicos se le utiliza generalmente en medio ácido, en el que se reduce a Mn^{2+}(aq). En el análisis del hierro con MnO_4^-, se prepara una muestra de Fe^{2+} disolviendo el hierro con un ácido y reduciendo todo el Fe^{3+} a Fe^{2+}. A continuación la muestra se valora con MnO_4^-(aq)

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \quad \textbf{(23.24)}$$

El Mn^{2+}(aq) tiene un color rosa pálido apenas visible. El MnO_4^-(aq) tiene un color violeta intenso. En el punto final de la reacción de valoración (23.24), la disolución adquiere un color violeta suave permanente con justo una gota en exceso de MnO_4^-(aq) (recuerde la Figura 5.18). El MnO_4^-(aq) es menos adecuado para valoraciones en disoluciones alcalinas porque el producto de reducción, MnO_2(s), pardo e insoluble, no permite ver bien el punto final.

23.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El ion dicromato se forma por condensación del ion cromato en medio ácido. A pH más bajo, tiene lugar otra condensación, formándose el ion $[Cr_3O_{10}]^{2-}$. Indique las estructuras de estos iones. ¿Qué otros elementos forman aniones similares?

23.5 Tríada del hierro: hierro, cobalto y níquel

▲ Imanes de cobalto-samario utilizados en motores de gran rendimiento.

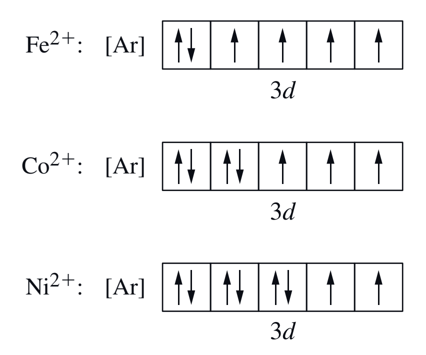
La *tríada del hierro* está formada por los elementos de transición: hierro, cobalto y níquel. El hierro con una producción mundial anual de más de 500 millones de toneladas es el metal más importante de la civilización moderna. Está distribuido por toda la corteza terrestre con una abundancia del 4,7 por ciento. La principal aplicación comercial del hierro es la obtención de acero (*véase* la Sección 23.3).

El cobalto es uno de los metales menos abundantes. Solo alcanza el 0,0020 por ciento de la corteza terrestre, pero aparece en menas o depósitos lo suficientemente concentrados para que su producción anual sea de millones de kilos. El cobalto se utiliza principalmente en aleaciones con otros metales. El cobalto es ferromagnético como el hierro. Una aleación de cobalto, Co_5Sm, constituye un imán permanente especialmente fuerte y de baja densidad. Los imanes de esta aleación, debido a la intensidad de su campo magnético, se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos miniatura.

El níquel ocupa la posición vigésima cuarta por su abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Sus menas principales son sulfuros, óxidos, silicatos y arseniuros. En Canadá hay depósitos especialmente grandes. De las 136 000 toneladas de níquel consumidas anualmente en los Estados Unidos, aproximadamente el 80 por ciento se destina a obtener aleaciones. Otro 15 por ciento se utiliza en baños electrolíticos y el resto es para aplicaciones diversas (por ejemplo, catalizadores).

Estados de oxidación

En la tríada del hierro hay variabilidad en el estado de oxidación, aunque en menor grado que para el vanadio, cromo y manganeso. El estado de oxidación +2 es frecuente para los tres metales.



El estado de oxidación más estable para el cobalto y el níquel es +2, pero para el hierro el más estable es +3.

Fe^{3+}: [Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (3*d*)

La configuración electrónica Fe^{3+} con una subcapa *d* semillena con todos sus electrones desapareados tiene una estabilidad especial. Como puede verse en los diagramas de orbitales del Co^{2+} y Ni^{2+}, ninguno de ellos puede tener una subcapa 3*d* semillena tras perder un electrón más. El Co^{3+} y Ni^{3+}, no se forman fácilmente. Para ilustrar el contras-

te entre el Fe^{3+}, por un lado, y el Co^{3+} y Ni^{3+}, por otro, tenga en cuenta las siguientes observaciones:

- El Fe^{2+}(aq) es oxidado espontáneamente a Fe^{3+}(aq) por el O_2(g) a 1 atm en una disolución con $[H^+] = 1$ M.

$$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}44\ V \qquad \textbf{(23.25)}$$

  Esta reacción sigue siendo espontánea incluso con presiones parciales del O_2 inferiores y en medios menos ácidos.

- Para la semirreacción $Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$, $E° = 1{,}82$ V. La reducción del Co^{3+} a Co^{2+} es espontánea; consecuentemente, la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} no tiene lugar fácilmente. Sin embargo, como se indica en el Capítulo 24, el estado de oxidación +3 puede alcanzarse cuando el Co^{3+} es el ion metálico central en iones complejos muy estables.
- Los compuestos de níquel(III) se utilizan en baterías. Por ejemplo, en la batería níquel-cadmio (NiCad) la semirreacción catódica es $NiO(OH) + H^+ + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2$ La facilidad con que se produce esta reducción hace que, al combinarse con la semirreacción de oxidación $Cd(S) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$, se obtenga una celda con un voltaje de aproximadamente 1,5 V.

Reacciones de los elementos de la tríada del hierro

Las reacciones de los elementos de la tríada del hierro son muchas y muy variadas. Los metales son más activos que el hidrógeno y liberan H_2(g) en medio ácido. Los iones solvatados tiene colores característicos: el Co^{2+} y el Ni^{2+} son rojo y verde, respectivamente. En disolución acuosa, el Fe^{2+} es verde pálido y el Fe^{3+} completamente solvatados es violeta. Sin embargo, en general, el color de las disoluciones de Fe^{2+}(aq) varía del amarillo al pardo. Este color se debe probablemente a la presencia de la especie formada en la hidrólisis del Fe^{3+}(aq). La hidrólisis del Fe^{3+}(aq), al igual que la del Al^{3+}(aq) descrita en la Sección 16.9, se produce en medio ácido.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 8{,}9 \times 10^{-4} \qquad \textbf{(23.26)}$$

En la Tabla 23.5 se describen algunas reacciones que se utilizan para identificar y diferenciar el Fe^{2+}(aq) y el Fe^{3+}(aq).

Un conjunto interesante de reacciones son las de los complejos del hierro $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Esto iones se suelen denominar *ferrocianuro* y *ferricianuro*, respectivamente. Cuando se trata al Fe^{3+}(aq) con ferr*o*cianuro de potasio se obtiene un precipitado azul oscuro denominado *azul de Prusia*, $K_4[Fe(CN)_6]$(aq), mientras que cuando se trata al Fe^{2+}(aq) con ferr*i*cianuro de potasio se obtiene un precipitado similar, denominado *azul de Turnbull*, $K_3[Fe(CN)_6]$(aq). Estos precipitados, junto con otros similares, reciben el nombre comercial de *azul de hierro*. El azul de hierro se utiliza como pigmento en pinturas, tintas, azuletes, colores artísticos, cosméticos (sombra de ojos) y papel heliográfico. Otro ensayo sensible para el Fe^{3+}(aq) es la formación del ion complejo de color rojo sangre con el ion tiocianato, SCN^-(aq)

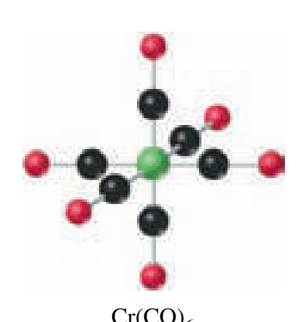
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^-(aq) \longrightarrow [FeSCN(H_2O)_5]^{2+} + H_2O(l)$$

◀ El precipitado azul que prueba la presencia del Fe^{2+}(aq) procedente de la corrosión de los clavos de la Figura 20.20 se denomina azul de Turnbull.

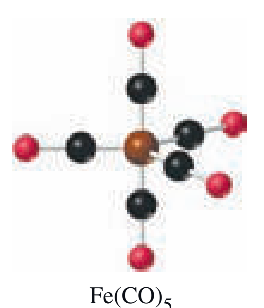
◀ En el Capítulo 24 se estudian los nombres sistemáticos de los iones ferrocianuro y ferricianuro, hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III), respectivamente.

TABLA 23.5 Ensayos cualitativos de los iones Fe^{2+}(aq) y Fe^{3+}(aq)

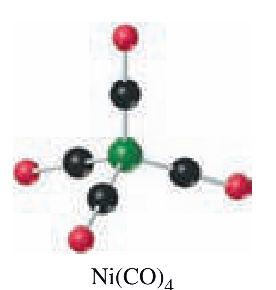
Reactivo	Fe^{2+}(aq)	Fe^{3+}(aq)
NaOH(aq)	Precipitado verde	Precipitado pardo rojizo
$K_4[Fe(CN)_6]$	Precipitado blanco, se vuelve azul rápidamente	Precipitado azul de Prusia
$K_3[Fe(CN)_6]$	Precipitado azul de Turnbull	Color pardo rojizo, sin precipitado
KSCN(aq)	Incoloro	Rojo sangre



$Cr(CO)_6$



$Fe(CO)_5$



$Ni(CO)_4$

▲ FIGURA 23.15
Estructuras de algunos carbonilos simples

TABLA 23.6 Tres carbonilos metálicos

	Número de electrones del metal	del CO	Total
$Cr(CO)_6$	24	12	36
$Fe(CO)_5$	26	10	36
$Ni(CO)_4$	28	8	36

Con raras excepciones, los metales de transición forman compuestos con el monóxido de carbono (CO), denominados **carbonilos metálicos**. Los carbonilos metálicos simples mostrados en la Tabla 23.6 se caracterizan por:

- Cada molécula de CO aporta un par electrónico a un orbital vacío del átomo metálico.
- Todos los electrones están apareados (la mayor parte de los carbonilos metálicos son diamagnéticos).
- El átomo metálico adquiere la configuración electrónica el gas noble Kr.

Las estructuras de los carbonilos metálicos simples mostradas en la Figura 23.15 son las que predice la teoría RPECV y se basan en un número de pares de electrones alrededor del átomo central, igual al número de moléculas de CO.

Los carbonilos metálicos pueden obtenerse de varias maneras. El níquel se combina con el CO(g) a temperaturas y presiones ordinarias según una reacción reversible.

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(l)$$

La reacción anterior es la base de un importante proceso industrial llamado proceso Mond que permite obtener níquel a partir de sus óxidos. En el proceso Mond, se pasa CO(g) a través de una mezcla de óxidos metálicos. El níquel se extrae en forma de $Ni(CO)_4(g)$, mientras que los otros óxidos se reducen a metales. Cuando se calienta el $Ni(CO)_4(g)$ a aproximadamente 250 °C, el complejo carbonilo se descompone a Ni(s). En el caso del hierro hay que utilizar temperaturas (200 °C) y presiones de CO (100 atm) más altas.

$$Fe(s) + 5\,CO(g) \rightleftharpoons Fe(CO)_5(g)$$

En otros casos se obtiene el carbonilo reduciendo un compuesto metálico en presencia de CO(g).

El envenenamiento con monóxido de carbono se debe a una reacción similar a la de formación de un carbonilo. Las moléculas de CO se coordinan con los átomos de Fe de la hemoglobina de la sangre desplazando a las moléculas de $O_2(g)$ que habitualmente transporta esta sustancia. Los carbonilos metálicos son también muy venenosos por sí mismos.

23.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es el estado de oxidación del hierro en el compuesto $Fe(CO)_5$?

23.6 Grupo 11: cobre, plata y oro

A través de los siglos, el Cu, Ag y Au han sido los metales favoritos para acuñar monedas por ser tan duraderos y resistentes a la corrosión. Los datos de la Tabla 23.7 nos ayudan a comprender los motivos. Los iones metálicos se reducen fácilmente a los metales libres, lo que significa que los metales son difíciles de oxidar.

En la tabla periódica de Mendeleev, los metales alcalinos (grupo 1) y los metales utilizados en monedas o metales de cuño (grupo 11) aparecen juntos en el grupo I. Sin embargo, la única semejanza entre los dos subgrupos es tener un único electrón *s* en las ca-

TABLA 23.7 Propiedades del cobre, la plata y el oro

	Cu	Ag	Au
Configuración electrónica	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Radio metálico	128	144	144
Primera energía de ionización, $kJ\ mol^{-1}$	745	731	890
Potencial de electrodo, V			
$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$	+0,520	+0,800	+1,83
$M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)$	+0,340	+1,39	—
$M^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow M(s)$	—	—	+1,52
Estados de oxidación[a]	+1, +2	+1, +2	+1, +3

[a]Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo

pas de valencia de sus átomos. Las diferencias entre los metales de los grupos 1 y 11 son más importantes. Por ejemplo, las primeras energías de ionización de los metales del grupo 11 son mucho mayores que las de los metales del grupo 1 y los potenciales estándar de reducción, $E°$, son positivos para los metales del grupo 11 y negativos para los metales del grupo 1.

Como los elementos de transición que les preceden en la tabla periódica, los metales del grupo 11 pueden utilizar los electrones *d* en enlaces químicos. Por tanto estos metales son capaces de existir en diferentes estados de oxidación, de presentar paramagnetismo y compuestos coloreados y de formar iones complejos. También poseen en alto grado algunas de las propiedades físicas características de los metales: maleabilidad, ductilidad y conductividades térmica y eléctrica excelentes.

Los metales de cuño, cobre, plata y oro, se emplean en joyería y artes decorativas. Por ejemplo, el oro es muy maleable y puede presentarse en forma de hojas finas y traslúcidas denominadas pan de oro. Los metales Cu, Ag y Au son apreciados en la industria electrónica por su capacidad para conducir la electricidad. La plata tiene la conductividad eléctrica más alta de todos los elementos puros, pero el cobre y oro se utilizan más frecuentemente como conductores eléctricos, el cobre porque es barato y el oro porque no se corroe fácilmente. La aplicación más importante del oro es en las reservas monetarias de las naciones de todo el mundo.

▲ Cable de cobre y pan de oro.

Los metales de cuño son resistentes a la oxidación por el aire, aunque la plata experimenta reacciones con los compuestos de azufre del aire para producir Ag_2S (de color negro). El cobre se corroe en aire húmedo produciéndose el carbonato básico de cobre, que es de color verde. Este es el color verde asociado con los tejados y canalones de cobre y las estatuas de bronce. (El bronce es una aleación de Cu y Sn.) Afortunadamente este producto de corrosión forma un fuerte recubrimiento adherente que protege al metal. La reacción de corrosión es compleja, pero puede resumirse como sigue

$$2\,Cu(s) + H_2O(g) + CO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{carbonato básico de cobre}}{Cu_2(OH)_2CO_3(s)} \qquad \textbf{(23.27)}$$

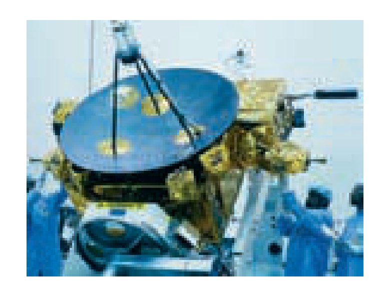
Los metales del grupo 11 no reaccionan con el HCl(aq), pero el Cu y Ag reaccionan con $H_2SO_4(aq)$ o $HNO_3(aq)$ concentrado. Los metales se oxidan a Cu^{2+} y Ag^+, respectivamente, y los productos de la reducción son $SO_2(g)$ en el $H_2SO_4(aq)$ y NO(g) o bien $NO_2(g)$ en el $HNO_3(aq)$.

El Au no reacciona con ninguno de estos dos ácidos, pero reacciona con el *agua regia* (1 parte de HNO_3 y 3 partes de HCl). El $HNO_3(aq)$ oxida al metal y el Cl^- del HCl(aq) hace que se forme el ion complejo estable $[AuCl_4]^-$.

$$Au(s) + 4\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 4\,Cl^-(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^-(aq) + 2\,H_2O(l) + NO(g) \qquad \textbf{(23.28)}$$

El Cu en cantidades de trazas es esencial para la vida, pero en cantidades grandes es tóxico, especialmente para las bacterias, algas y hongos. Entre los muchos compuestos

del cobre utilizados como pesticidas están el acetato básico, carbonato, cloruro, hidróxido y sulfato. El compuesto de cobre más importante comercialmente es el $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$. Además de sus aplicaciones en agricultura, el $CuSO_4$ se utiliza en baterías y baños electrolíticos, para preparar otras sales de cobre y en muchos procesos industriales.



▲ Cubierta de oro de una antena espacial.

El nitrato de plata(I) es el principal compuesto de plata en el comercio y también es un reactivo importante en el laboratorio para la precipitación de aniones porque la mayor parte de ellos forman sales de plata insolubles. Estas reacciones de precipitación pueden utilizarse para determinaciones cuantitativas de aniones, ya sea gravimétricamente (pesando precipitados) o volumétricamente (por valoración). A partir del $AgNO_3$ se obtienen la mayor parte de los otros compuestos de Ag. Los compuestos de Ag se utilizan en baños electrolíticos, en la fabricación de baterías, como catalizadores y en la siembra de nubes (AgI). Los haluros de plata, como el AgBr, se utilizan en fotografía (*véase* la Sección 24.10), aunque ahora está disminuyendo su uso debido a la aparición de las cámaras digitales.

Los compuestos de oro se utilizan en baños electrolíticos, fotografía, química médica (como agentes antiinflamatorios para tratar casos graves de artritis reumatoide, por ejemplo) y en la fabricación de vidrios y cerámicas especiales (como el cristal de rubí).

23.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es la configuración electrónica del ion oro(III)?

23.7 Grupo 12: cinc, cadmio y mercurio

Las propiedades de los elementos del grupo 12 son las correspondientes a elementos con subcapas llenas, $(n-1)d^{10}ns^2$; algunas propiedades se resumen en la Tabla 23.8. Los bajos puntos de fusión y ebullición de los metales del grupo 12 probablemente pueden atribuirse a un enlace metálico débil, en el que solo participan los electrones ns^2. El mercurio es el único metal que existe como líquido a temperatura ambiente o inferior (aunque el galio líquido puede subenfriarse fácilmente hasta temperatura ambiente). El mercurio difiere del Zn y Cd en varios aspectos, además de su aspecto físico:

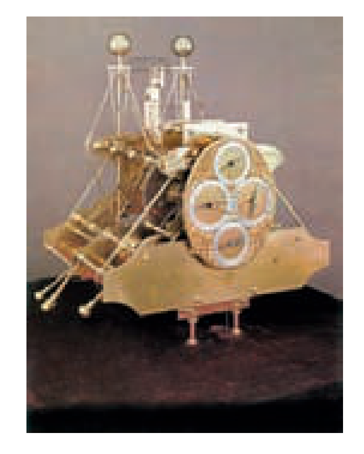
- El mercurio tiene poca tendencia a combinarse con el oxígeno. El óxido, HgO, es térmicamente inestable.
- Hay muy pocos compuestos de mercurio solubles en agua y la mayor parte no están solvatados.

TABLA 23.8 Propiedades de los metales del grupo 12

	Zn	Cd	Hg
Densidad, g cm^{-3}	7,14	8,64	13,59 (líquido)
Punto de fusión, °C	419,6	320,9	−38,87
Punto de ebullición, °C	907	765	357
Configuración electrónica	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Radio metálico, pm	133	149	160
Energía de ionización, kJ mol^{-1}			
Primera	906	867	1006
Segunda	1733	1631	1809
Principales estados de oxidación	+2	+2	+1, +2
Potencial de electrodo $E°$, V			
$[M^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow M]$	−0,763	−0,403	+0,854
$[M_2{}^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ M]$	—	—	+0,796

- Muchos compuestos de mercurio son covalentes. Con la excepción del HgF_2, los haluros de mercurio se disocian débilmente.
- El mercurio(I) forma un ion diatómico bastante frecuente con un enlace covalente metal-metal, Hg_2^{2+}.
- El mercurio no desplaza al $H_2(g)$ de $H^+(aq)$.

Algunas de estas diferencias exhibidas por el mercurio pueden atribuirse probablemente al *efecto relativista* examinado en el Capítulo 9 (apartado Atención a ... www.masteringchemistry.com) Como los electrones 6*s* alcanzan una velocidad que es una fracción significativa de la velocidad de la luz cuando se acercan a la gran carga positiva del núcleo de mercurio, su masa aumenta (como predice la teoría de la relatividad de Einstein) y el orbital 6*s* disminuye su tamaño. La mayor proximidad al núcleo de los electrones 6*s* hace que experimenten una fuerza atractiva mayor que los electrones ns^2 del Zn y Cd. En consecuencia, la primera energía de ionización de Hg es mayor que las del Zn o Cd.



▲ Cronómetro de latón construido por John Harrison para un barco del siglo XVIII.

Aplicaciones de los metales del grupo 12

Aproximadamente un tercio del cinc producido se emplea en recubrir el hierro para protegerlo de la corrosión (Sección 20.6). El producto resultante se denomina *hierro galvanizado*. Se consumen grandes cantidades de Zn en la fabricación de aleaciones. Por ejemplo, alrededor del 20 por ciento de la producción de Zn se utiliza en el *latón*, una aleación de cobre que tiene entre 20 y 45 por ciento de Zn y pequeñas cantidades de Sn, Pb y Fe. El latón es un buen conductor eléctrico y es resistente a la corrosión. El cinc también se utiliza en la fabricación de pilas secas, en imprentas (litografía), en la industria de la construcción (material para tejados) y como ánodo en la protección catódica contra la corrosión (Sección 20.6).

Aunque venenoso, el cadmio reemplaza al cinc como recubrimiento protector brillante del hierro en aplicaciones especiales. Se le utiliza en aleaciones para rodamientos, soldaduras de bajo punto de fusión, soldaduras de aluminio y como aditivo para proporcionar resistencia al cobre. Otra aplicación, basada en su capacidad de absorber neutrones es en barras de control y escudos protectores de reactores nucleares.

Las principales aplicaciones del mercurio se basan en sus propiedades de metal líquido y en su gran densidad. Se le utiliza en termómetros, barómetros, reguladores de presión de gases, relés e interruptores eléctricos y en electrodos como los empleados en la electrólisis de disoluciones acuosa de cloruro de sodio (proceso cloro-sosa, Sección 20.8). El vapor de mercurio se utiliza en tubos fluorescentes y en farolas. Las aleaciones de mercurio, denominadas **amalgamas**, pueden hacerse con la mayor parte de los metales y algunas tienen importancia comercial. Un empaste dental de plata es una amalgama de mercurio con una aleación que contiene aproximadamente 70 por ciento de Ag, 26 por ciento de Sn, 3 por ciento de Cu y 1 por ciento de Zn.

◀ El hierro es uno de los pocos metales que no forma una amalgama. El mercurio generalmente se almacena y transporta en recipientes de hierro.

La Tabla 23.9 muestra algunos compuestos importantes de los metales del grupo 12 y sus aplicaciones. Entre los compuestos más importantes están los semiconductores ZnO,

TABLA 23.9 Compuestos importantes de los metales del grupo 12

Compuesto	Aplicaciones
ZnO	Agente reforzante en el caucho; pigmento; cosméticos; suplemento alimentario; fotoconductores de las fotocopiadoras.
ZnS	Sustancia luminiscente de pantallas de rayos X y televisión; pigmento; pinturas luminiscentes.
$ZnSO_4$	Fabricación de rayón; piensos de animales; conservante de la madera.
CdO	Depósito eléctrolítico; baterías; catalizador.
CdS	Células solares; fotoconductor en xerografía; sustancia luminiscente; pigmento.
$CdSO_4$	Depósito electrolítico; pilas voltáicas estándar (pila Weston).
HgO	Compuestos para pulido; pilas secas; pintura antimoho; fungicida; pigmento.
$HgCl_2$	Obtención de compuestos de Hg; desinfectante; fungicida; insecticida; conservante de la madera.
Hg_2Cl_2	Electrodos; fármacos; fungicida.

CdS y HgS, que son también los pigmentos blanco de cinc, amarillo de cadmio y bermellón (rojo), respectivamente, utilizados por artistas. Como todos los materiales semiconductores, estos compuestos tienen una estructura electrónica consistente en una banda de valencia y una banda de conducción (*véase* la Sección 11.7). Cuando la luz interacciona con estos compuestos, los electrones de la banda de valencia pueden absorber fotones y pasar a estados excitados en la banda de conducción. La energía de la luz absorbida debe ser igual o mayor que la diferencia de energía entre las bandas, denominada *energía interbandas*. Los colores característicos de estos materiales dependen de las anchuras de las separaciones de bandas, como se explica en el Atención a … del Capítulo 21, en www.masteringchemistry.com.

Envenenamiento por mercurio y cadmio

La acumulación de mercurio en el cuerpo afecta al sistema nervioso y causa daños cerebrales. Una forma de envenenamiento crónico por mercurio es la llamada «la enfermedad del sombrerero». Esta enfermedad era bastante frecuente en el siglo XIX, porque se utilizaban compuestos de mercurio para tratar las pieles, convirtiéndolas en fieltro para sombreros. Muchos de los sombrereros de aquella época trabajaban en talleres pequeños y calurosos y utilizaban estos compuestos sin tomar precauciones. Los sombrereros ingerían o inhalaban sin darse cuenta los compuestos tóxicos de mercurio mientras trabajaban.

▲ Área de contaminación en Japón, donde se observó el envenenamiento por mercurio.

Un mecanismo propuesto para el envenenamiento con mercurio (hidrargirismo) se basa en la gran afinidad del Hg hacia el azufre e incluye la interferencia con el funcionamiento de las enzimas que contienen azufre. Los compuestos orgánicos con mercurio son generalmente más venenosos que los inorgánicos o que el elemento por sí solo. Un aspecto traicionero del envenenamiento con mercurio es que algunos microorganismos son capaces de transformar los compuestos de mercurio (II) en compuestos de metilmercurio (CH_3Hg^+), que se concentran entonces en las cadenas alimenticias de los peces y otras especies acuáticas. Una de las primeras manifestaciones del problema medioambiental planteado por el mercurio fue en Japón durante los años cincuenta. Entre los residentes en la costa de la bahía de Minamata hubo docenas de casos de envenenamiento con mercurio, incluidas 40 muertes. La pesca local, con un contenido en mercurio de hasta 20 ppm, era uno de los componentes principales de la dieta de los afectados. Se estableció que la fuente de contaminación era una planta química que arrojaba residuos mercuriosos a la bahía.

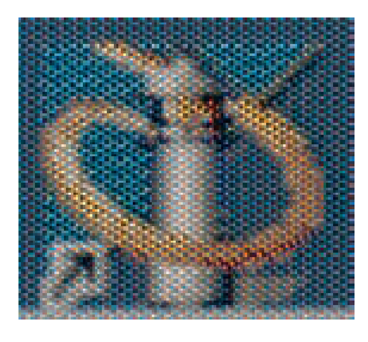
En estado libre, el mercurio es más venenoso como vapor. Se consideran nocivos los niveles de mercurio en el aire superiores a 0,05 mg Hg/m^3. Aunque el mercurio tiene una presión de vapor baja, la concentración de Hg en su vapor saturado excede mucho el límite indicado y los niveles de vapor de mercurio en las instalaciones en que se utiliza, plantas de electrólisis de disoluciones acuosas de cloruro de sodio (proceso cloro-sosa) y fábricas de termómetros y metalúrgicas, rebasan a veces este límite.

Aunque el cinc es un elemento esencial en cantidades de traza, el cadmio, que se le parece tanto, es un veneno. Una consecuencia del envenamiento con cadmio es una enfermedad del esqueleto muy dolorosa denominada enfermedad de «*itai-itai kyo*» (en japonés itai significa lamento). Esta enfermedad se descubrió en una zona de Japón donde se mezclaban vertidos de una mina de cinc con el agua utilizada para regar los arrozales. Se encontró envenenamiento por cadmio en las personas que comían el arroz. El envenenamiento con cadmio también puede causar daños en el hígado y riñones y enfermedades pulmonares. El mecanismo del envenenamiento con cadmio puede incluir la sustitución en algunas enzimas del Zn (un elemento esencial) por Cd (un veneno). La preocupación por el envenenamiento con cadmio ha aumentado al comprobarse que casi siempre se encuentra algo de cadmio acompañando al cinc y sus compuestos, materiales que tienen importantes aplicaciones comerciales.

23.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Indique la geometría del anión de cadmio $[CdCl_5]^{3-}$.

23.8 Lantánidos



▲ Los elementos individuales de una pantalla de computador son compuestos luminiscentes con elementos lantánidos. El compuesto luminiscente aparece rojo, azul o verde, según su composición. (™Netscape®)

Los elementos comprendidos entre el lantano ($Z = 57$) y lutecio ($Z = 71$) son denominados de varias formas: *lantánidos*, *lantanoides* o *tierras raras*. Los elementos de las tierras raras son «raros» solo si se comparan con los metales alcalinotérreos (grupo 2). Por otra parte no son especialmente raros. El Ce, Nd y La, por ejemplo, son más abundantes que el plomo y el Tm es aproximadamente tan abundante como el yodo. Los lantánidos se encuentran principalmente como óxidos y hay depósitos minerales que les contienen en varios lugares. En la frontera entre California y Nevada hay depósitos grandes que están siendo explotados para obtener los óxidos de lantánidos utilizados como sustancias luminiscentes en monitores de ordenador y televisores. Los lantánidos también se utilizan en imanes. Por ejemplo, en motores de gran eficiencia se utilizan imanes de cobalto-samario (Co_5Sm).

Como las configuraciones electrónicas de los lantánidos se diferencian principalmente en los orbitales 4*f* y los electrones que ocupan estos orbitales tienen poca importancia en el enlace químico, los lantánidos son muy parecidos entre sí. Por ejemplo, los valores de $E°$ para el proceso de reducción $M^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow M(s)$ no cambian mucho de unos elementos a otros, estando comprendidos entre −2,38 V (La) y −1,99 V (Eu). Las diferencias existentes en las propiedades de los lantánidos se deben principalmente a la contracción lantánida estudiada en la Sección 23.1. Los radios de los iones M^{3+} ilustran muy bien esta contracción. Sus valores disminuyen regularmente de 1 a 2 pm aproximadamente por cada incremento unidad del número atómico, desde un radio de 106 pm para La^{3+} hasta 85 pm para el Lu^{3+}.

Los lantánidos, que pueden representarse con el símbolo general Ln, son metales reactivos que liberan $H_2(g)$ del agua caliente y de los ácidos diluidos oxidándose a $Ln^{3+}(aq)$. Los lantánidos se combinan con el $O_2(g)$, azufre, halógenos, $N_2(g)$, $H_2(g)$ y carbono, de modo muy parecido a metales aproximadamente tan activos como los alcalinotérreos. Los metales puros pueden obtenerse por reducción electrolítica de Ln^{3+} en una sal fundida.

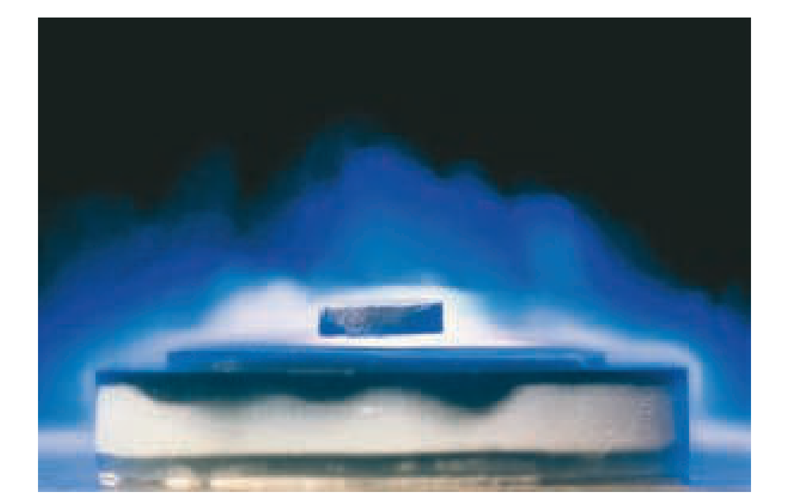
El estado de oxidación más frecuente de los lantánidos es +3. Alrededor de la mitad de los lantánidos pueden obtenerse también en el estado de oxidación +2 y la otra mitad en el estado +4. La estabilidad especial asociada a una configuración electrónica con orbitales *f* semillenos (f^7), puede explicar algunos de los estados de oxidación observados, pero la razón para la predominancia del estado de oxidación +3 no está tan clara. La mayor parte de los iones lantánidos son paramagnéticos y coloreados en disolución acuosa.

Los elementos lantánidos son muy difíciles de extraer de sus yacimientos naturales y de separar unos de otros. Todos los métodos para hacerlo se basan en el siguiente principio: las especies que son muy distintas frecuentemente pueden separarse por completo en un proceso de una sola etapa, como al separar Ag^+ y Cu^{2+} añadiendo $Cl^-(aq)$ ya que el AgCl es insoluble. Las especies que son muy parecidas pueden, en el mejor de los casos, fraccionarse en un proceso de una sola etapa. Es decir, puede modificarse un poco la razón de las concentraciones de ambas especies. Conseguir una separación completa puede significar repetir la misma etapa básica cientos o incluso miles de veces. Para conseguir la separación de los lantánidos, se perfeccionaron al máximo los métodos de cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, extracción con disolventes e intercambio iónico.

23.9 Superconductores a alta temperatura

Los trenes que levitan por magnetismo, las imágenes de resonancia magnética para diagnosis médica y los aceleradores de partículas utilizados en la física de altas energías, tienen en común que todos ellos requieren grandes campos magnéticos generados por electroimanes superconductores. Los superconductores no ofrecen resistencia a la corriente eléctrica. La electricidad se conduce sin pérdida de energía (Figura 23.16).

Todos los metales se convierten en superconductores si se enfrían hasta cerca del cero absoluto. Varios metales y aleaciones son superconductores incluso a las temperaturas



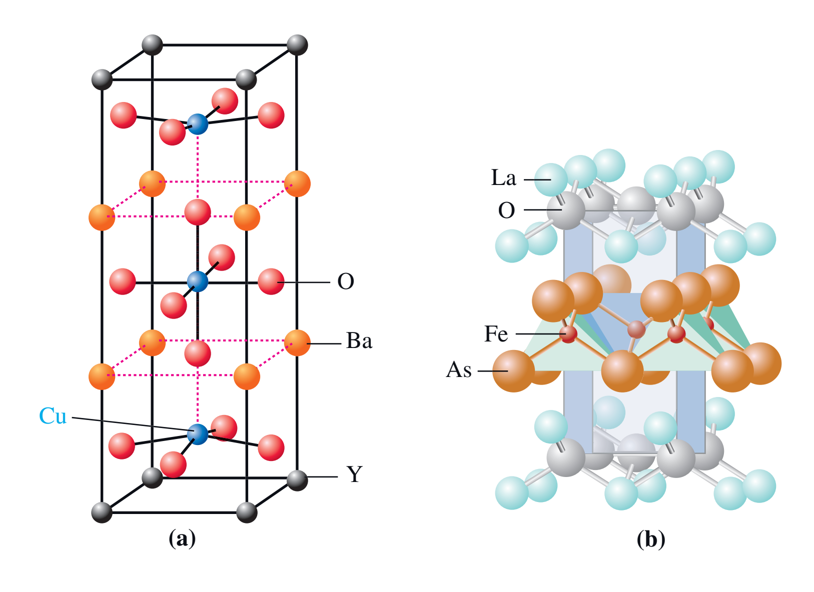
▲ FIGURA 23.16
El pequeño imán induce una corriente eléctrica en el superconductor que está debajo. Asociado con esta corriente hay otro campo magnético que se opone al campo magnético del imán, siendo repelido. El imán queda suspendido encima del superconductor mientras dure la corriente, y la corriente persiste mientras la temperatura del superconductor se mantenga a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).

relativamente altas de 10-15 K. Para mantener un superconductor a estas temperaturas tan bajas, se necesita helio líquido como refrigerante (p.e. 4 K).

Hacia la mitad de la década de los ochenta, se encontró que materiales formados por lantano, estroncio, cobre y oxígeno se hacían superconductores cuando la temperatura se reducía hasta 30 K. Esta era una temperatura mucho más alta para la superconductividad que la que previamente se había alcanzado. ¡Más sorprendente todavía es que estos nuevos materiales no eran metales sino materiales *cerámicos!* En poco tiempo se descubrieron otros tipos de superconductores cerámicos.

Uno de estos nuevos tipos era especialmente fácil de obtener. Cuando se calienta en corriente de O_2(g) una mezcla estequiométrica de óxido de itrio (Y_2O_3), carbonato de bario ($BaCO_3$) y óxido de cobre(II) (CuO), se produce un material cerámico con la fórmula aproximada $YBa_2Cu_3O_x$ (donde x es un poco inferior a 7) que es una versión deficiente en oxígeno de la cerámica $YBa_2Cu_3O_7$ mostrada en la Figura 23.17. Este material cerámico denominado YBCO, se hace superconductor a la temperatura extraordinariamante alta de 92 K. Aunque esta temperatura de 92 K es todavía bastante baja, está ya muy por encima del punto de ebullición del helio y también es superior a la del nitrógeno (77 K). Así que se puede utilizar como refrigerante el nitrógeno líquido que no es caro.

Se pueden hacer muchas variaciones de la fórmula básica YBCO. El itrio puede sustituirse por casi cualquier lantánido y el bario por combinaciones de elementos del grupo 2. Estas variaciones proporcionan materiales que son superconductores a temperaturas relativamente altas, pero de todo el grupo, el compuesto con itrio es el que se hace superconductor a la temperatura más alta.



▶ FIGURA 23.17
Estructuras del $YBa_2Cu_3O_7$ y LaOFeAs
Dos clases importantes de superconductores se basan en las estructuras de **(a)** $YBa_2Cu_3O_7$ y **(b)** LaOFeAs.

El récord de temperatura alta para la superconductividad alcanzado por los materiales cerámicos YBCO fue eclipsado enseguida por otro grupo de materiales cerámicos que contienen bismuto y cobre, como $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Uno de estos materiales es superconductor a 110 K. Este récord también fue superado rápidamente. Se encontró que un material cerámico conteniendo talio y cobre, con fórmula aproximada $TlBa_2Ca_3Cu_4O_y$ (donde y es un poco superior a 10) se hacía superconductor a 125 K. En la actualidad continúa la búsqueda de materiales que se hagan superconductores a temperatura ambiente (alrededor de 293 K).

Muchos de los superconductores cerámicos contienen cobre y desde el punto de vista estructural tienen una característica común. Los átomos de cobre y oxígeno se unen formando planos. En los superconductores YBCO, los planos Cu—O están muy separados. En los superconductores de bismuto, los planos Cu—O forman parte de «bocadillos» consistentes en dos planos poco separados con una capa intermedia de iones del grupo 2. Varias capas de óxido de bismuto separan estos «bocadillos» entre sí. En los superconductores de talio, los planos Cu—O se apilan en grupos de tres, formándose «bocadillos de tres pisos».

Recientemente* se ha descubierto el primer superconductor cerámico sin cobre. Esta nueva clase de superconductor cerámico, de fórmula aproximada $LaO_{1-x}F_xFeAs$, contiene hierro, un metal mucho más abundante que el cobre y se basa en el LaOFeAs mostrado en la Figura 23.17(b), pero algunos iones O^{2-} se han reemplazado por iones F^-. El LaOFeAs tiene una serie de capas alternantes de LaO y FeAs, como se muestra en la Figura 23.17(b). La capa LaO está cargada positivamente, y consiste en iones La^{3+} y O^{2-} y la capa FeAs está cargada negativamente, con enlaces predominantemente covalentes entre el Fe y el As. Al sustituir algunos de los iones O^{2-} por iones F^- se obtiene un material que es superconductor hasta 26 K. Aunque esta temperatura no es muy alta, este descubrimiento ha generado mucha espectativa porque abre nuevas posibilidades para desarrollar superconductores a altas temperaturas.

La teoría de la superconductividad actual, desarrollada en los años cincuenta, explica el comportamiento superconductor de los metales a temperaturas muy bajas, pero no explica la superconductividad a temperatura alta de los materiales cerámicos. Parece que los electrones de todos los superconductores se mueven a través del material en parejas, y este emparejamiento o hermanamiento es lo que hace posible que los electrones se muevan sin resistencia. Sin embargo, el mecanismo de formación de las parejas de electrones en los superconductores de temperatura alta es claramente distinto del de los superconductores de temperatura baja. La falta de una teoría adecuada complica la investigación de los superconductores a alta temperatura. Una vez se comprenda mejor el mecanismo de estos superconductores, puede ser más fácil lograr avances importantes. Quizás sea posible un material superconductor a temperatura ambiente.

A pesar del conocimiento limitado de los superconductores de alta temperatura, los ingenieros ya están construyendo dispositivos que utilizan los nuevos materiales. Se han hecho cables que son superconductores a las temperaturas del nitrógeno líquido y ahora se están utilizando superconductores cerámicos para producir nuevos dispositivos de medidas precisas de campo magnético. Finalmente, los superconductores cerámicos pueden ser utilizados para transmitir energía eléctrica de modo eficiente y a bajo coste.

www.masteringchemistry.com

Las nanopartículas son estructuras químicas cuyas dimensiones son del orden de 1-100 nm. Un ejemplo de nanopartícula es un punto cuántico, un *cluster* de átomos con un diámetro de decenas de nanometros. El Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 23, en la página web del Mastering Chemistry se titula «Puntos cuánticos» y muestra cómo las especiales propiedades de estas partículas.

* Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano y H. Hosono, *J. Am. Soc.*, **130**, 11 (2008).

Resumen

23.1 Propiedades generales Más de la mitad de los elementos son los metales conocidos como elementos de transición. La mayor parte de estos elementos son más reactivos que el hidrógeno. Los metales de transición tienden a presentar en sus compuestos varios estados de oxidación distintos (*véase* la Tabla 23.1) y forman con facilidad iones complejos (estudiados en el Capítulo 24). Muchos de los metales de transición y de sus compuestos son paramagnéticos y algunos de los metales (Fe, Co y Ni) y sus aleaciones son también **ferromagnéticos**. Dentro de un grupo de elementos del bloque *d*, los miembros de la segunda y tercera series de transición se parecen más entre sí que a los miembros de la primera serie de transición. Esta es una consecuencia del fenómeno conocido como **contracción lantánida** que tiene lugar en el sexto período.

23.2 Principios de metalurgia extractiva La extracción de metales de sus menas se denomina **metalurgia extractiva**. La **pirometalurgia** se basa en el tostado y la subsiguiente reducción del óxido al metal. En la **hidrometalurgia**, los iones del metal se lixivian de sus menas con disoluciones acuosas de ácidos o bases. Se utilizan varios métodos para el afino del metal impuro. Una técnica para producir metal ultrapuro es la **fusión por zonas**, que consiste en la fusión y solidificación continua para concentrar las impurezas en una región de la muestra, que posteriormente se desecha (Figura 23.6). La termodinámica de la metalurgia se puede explicar como el acoplamiento adecuado de reacciones en un proceso espontáneo (Figura 23.8).

23.3 Metalurgia del hierro y el acero La conversión del óxido de hierro(III) en hierro por reducción con monóxido de carbono en un alto horno (Figura 23.9) conduce a la formación del **arrabio**. El arrabio se convierte en **acero** en el **proceso de oxígeno básico** (Figura 23.10).

23.4 Elementos de la primera serie de transición, del escandio al manganeso Entre los compuestros de los metales de transición, Sc, Ti, V, Cr y Mn se producen muchas reacciones de oxidación-reducción. Dos tipos de agentes oxidantes habituales son los dicromatos y permanganatos. En disolución acuosa el ion dicromato está en equilibrio con el ion cromato que es un buen agente precipitante para muchos iones metálicos. La mayor parte de los óxidos e hidróxidos de los metales de transición son básicos si el metal está en uno de sus estado de oxidación más bajos. En los estados de oxidación altos, algunos óxidos e hidróxidos de los metales de transición son anfóteros y en los estados de oxidación más altos posibles algunos compuestos son ácidos (como el CrO_3, por ejemplo).

23.5 Tríada del hierro: hierro, cobalto y níquel Los elementos de la tríada del hierro (Fe, Co y Ni) tienen una variedad de estados de oxidación, pero el estado de oxidación +2 es el más frecuente. Como otros elementos de transición estos metales forman compuestos con el monóxido de carbono, llamados **carbonilos** metálicos.

23.6 Grupo 11. Cobre, plata y oro Los metales Cu, Ag y Au son resistentes a la corrosión y se utilizan para acuñar monedas y en joyería. Los llamados metales de cuño son excelentes conductores del calor y la electricidad, y son muy maleables. También tienen muchas aplicaciones en la industria electrónica.

23.7 Grupo 12. Cinc, cadmio y mercurio Estos elementos del grupo 12 tienen las propiedades químicas correspondientes a una subcapa *d* llena. El Zn se utiliza en una aleación con Cu, llamada latón, que es un buen conductor eléctrico y resistente a la corrosión. La mayor parte de los metales forman aleaciones con mercurio denominadas **amalgamas**.

23.8 Lantánidos La primera serie de elementos del bloque *f* se conocen como tierras raras, no por su escasez sino porque son difíciles de separar unos de otros. Su comportamiento químico está muy influenciado por la contracción lantánida, que es la causa de los similares tamaños iónicos y atómicos.

23.9 Superconductores a alta temperatura Utilizando elementos de transición se han obtenido materiales superconductores a alta temperatura. Por ejemplo, un material cerámico que es superconductor hasta 92 K se compone de itrio, bario, cobre y oxígeno. Estos materiales cerámicos tienen muchas aplicaciones potenciales, por ejemplo, para una tranmisión de electricidad más eficiente.

Ejemplo de recapitulación

Aunque hay varios compuestos de cobre(I) poco solubles (por ejemplo el CuCN) que pueden existir en contacto con agua, no es posible preparar una disolución con una concentración alta del ion Cu^+.

Demuestre que el ion $Cu^+(aq)$ se dismuta en $Cu^{2+}(aq)$ y Cu(s), y explique por qué no puede mantenerse en disolución acuosa un valor alto de $[Cu^+]$.

Planteamiento

Escriba una reacción aceptable que describa la dismutación. A continuación, determine $E°_{cel}$ para esta reacción, obtenga la constante de equilibrio, *K*, y vea qué conclusiones pueden sacarse del valor numérico de *K*.

Resolución

Las semiecuaciones y ecuación global de la dismutación son:

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s) \\ \textit{Oxidación:} & Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + e^- \\ \hline \textit{Global:} & 2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s) \end{array}$$

Busque en el Apéndice D los valores de $E°$ para los pares Cu^+/Cu y Cu^{2+}/Cu y combínelos para obtener $E°_{cel}$

$$E°_{cel} = E°(\text{reducción}) - E°(\text{oxidación}) = E°_{Cu^+/Cu(s)} - E°_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}520\ V - 0{,}159\ V = 0{,}361\ V$$

Obtenga un valor de K usando la Ecuación (20.17), con $z = 1$,

$$E°_{cel} = \frac{0{,}025693\ V}{n} \ln K \qquad \ln K = \frac{n \times E°_{cel}}{0{,}025693\ V} = \frac{1 \times 0{,}361\ V}{0{,}025693\ V} = 14{,}1 \qquad K = e^{14{,}1} = 1{,}3 \times 10^6$$

Así, para la reacción de dismutación, $K = \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 1{,}3 \times 10^6$ y $[Cu^{2+}] = 1{,}3 \times 10^6 \times [Cu^+]^2$

Para mantener $[Cu^+] = 1$ M en disolución sería necesario que $[Cu^{2+}]$ fuese superior a 1×10^6 M, algo evidentemente imposible.

Conclusión

En la práctica no puede mantenerse un valor de $[Cu^+]$ mucho mayor de 0,002 M, pero incluso este valor requeriría que $[Cu^{2+}] \approx 5$ M.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Considere una celda galvánica basada en las siguientes semirreacciones. Suponiendo que la celda opera en condiciones estándar a 25 °C, ¿cuál es la reacción espontánea de la celda? ¿En qué otras condiciones estará favorecida la formación del ion $[PtCl_6]^{2-}$? ¿Piensa que se puede obtener una cantidad significativa de $[PtCl_6]^{2-}$, alterando las concentraciones de la celda?

$$PtCl_6^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow PtCl_4^{2-} + 2\,Cl^- \qquad E° = 0{,}68\ V$$
$$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+} \qquad E° = -0{,}255\ V$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Como el metal titanio presenta una excelente resistencia a la corrosión, se suelen recubrir los objetos de hierro con una fina capa de titanio. Un procedimiento consiste en la producción de Ti(s) por electrólisis de una mezcla de NaCl y $TiCl_2$ fundidos. La producción de Ti(s) incluye la dismutación del Ti^{2+} en Ti^{3+} y Ti. Escriba una ecuación química ajustada para la dismutación y utilice las siguientes semirreacciones para decidir si la reacción de dismutación es espontánea en condiciones estándar. $Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$, $E° = -1{,}630$ V; $Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$, $E° = -0{,}369$ V.

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Propiedades de los elementos de transición

1. Escriba mediante diagramas de orbitales las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos e iones de los elementos de transición: **(a)** Ti; **(b)** V^{3+}; **(c)** Cr^{2+}; **(d)** Mn^{4+}; **(e)** Mn^{2+}; **(f)** Fe^{3+}.
2. Ordene las siguientes especies según el número de electrones desapareados que tienen, comenzando con la de mayor número de electrones desapareados: Fe, Sc^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{4+}, Cr, Cu^{2+}.
3. Compare los estados de oxidación, la formación de complejos, colores de los compuestos y propiedades magnéticas de los elementos de transición y de los metales de los grupos principales (por ejemplo, del grupo 2).
4. Con alguna pequeña variación, los puntos de fusión de los metales de la primera serie de transición aumentan del Sc al Cr y disminuyen a continuación hasta llegar al Zn. Dé una explicación razonable basada en la estructura atómica.
5. ¿Por qué varían mucho más los radios atómicos de dos elementos de grupos principales que se diferencian en una unidad de número atómico que los de dos elementos de transición que también se diferencian en una unidad?
6. Los radios metálicos de Ni, Pd y Pt son 125, 138 y 139 pm, respectivamente. ¿Por qué la diferencia de los radios de Pt y Pd es mucho menor que la de Pd y Ni?
7. ¿Cuál de los elementos de la primera serie de transición exhibe en sus compuestos un número mayor de estados de oxidación distintos? Justifique su respuesta.
8. ¿Por qué el número de estados de oxidación más frecuentes de los elementos al principio y al final de la primera serie de transición es menor que para los elementos de la zona central de la serie?
9. En conjunto, los lantánidos son metales más reactivos que los de la primera serie de transición. ¿A qué se debe esta diferencia?

10. La diferencia máxima en los valores de los potenciales estándar de reducción, $E°_{M^{2+}/M(s)}$, de los miembros de la primera serie de transición es aproximadamente 2,4 V. Para los lantánidos esta diferencia máxima en $E°_{M^{3+}/M(s)}$ es solo aproximadamente 0,4 V. ¿Como se justifican estos valores?

Reacciones entre los metales de transición y sus compuestos

11. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones. Si no tiene lugar la reacción, indíquelo.
   (a) $TiCl_4(g) + Na(l) \xrightarrow{\Delta}$
   (b) $Cr_2O_3(s) + Al(s) \xrightarrow{\Delta}$
   (c) $Ag(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
   (d) $K_2Cr_2O_7(aq) + KOH(aq) \longrightarrow$
   (e) $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$
12. Mediante una ecuación química, proporcione un ejemplo que represente la reacción de **(a)** un metal de transición con un ácido no oxidante; **(b)** un óxido de un metal de transición con NaOH(aq) ; **(c)** un metal de transición interna con HCl(aq).
13. Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones descritas en el capítulo.
   (a) La reacción del $Sc(OH)_3(s)$ con HCl(aq)
   (b) La oxidación del $Fe^{2+}(aq)$ con $MnO_4^-(aq)$ en medio básico para dar $Fe^{3+}(aq)$ y $MnO_2(s)$
   (c) La reacción de $TiO_2(s)$ con KOH fundido para formar K_2TiO_3.
   (d) La oxidación del Cu(s) a $Cu^{2+}(aq)$ con H_2SO_4(aq conc) para dar $SO_2(g)$.
14. Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones descritas en el capítulo.
   (a) Obtención de Sc(l) por electrólisis de Sc_2O_3 disuelto en $Na_3ScF_6(l)$.
   (b) Reacción del Cr(s) con HCl(aq) para dar una disolución de color azul que contiene $Cr^{2+}(aq)$.
   (c) Oxidación de $Cr^{2+}(aq)$ a $Cr^{2+}(aq)$ con $O_2(g)$.
   (d) Reacción de Ag(s) con $HNO_3(aq)$ concentrado, con desprendimiento de $NO_2(g)$.
15. Indique una serie de reacciones, utilizando reactivos químicos de uso habitual, que permitan realizar las siguientes síntesis.
   (a) $Fe(OH)_3(s)$, a partir de FeS(s).
   (b) $BaCrO_4(s)$ a partir de $BaCO_3(s)$ y $K_2Cr_2O_7(aq)$.
16. Indique una serie de reacciones, utilizando reactivos químicos de uso habitual, que permitan realizar las siguientes síntesis.
   (a) $Cu(OH)_2$, a partir de CuO(s).
   (b) $CrCl_3(aq)$, a partir de $(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$.

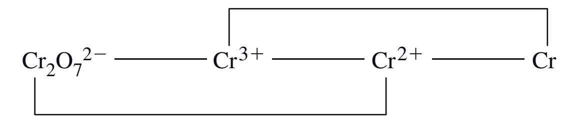
Metalurgia extractiva

17. El mercurio es uno de los metales más fácil de extraer de sus menas. El vapor de mercurio se produce al tostar el mineral cinabrio (HgS) en el aire. Para reducir o eliminar las emisiones de SO_2 se han diseñado alternativas a esta simple tostación que consisten en tostar el mineral en presencia de una segunda sustancia. Por ejemplo, al tostar el cinabrio con cal viva se obtienen vapor de mercurio, sulfuro de calcio y sulfato de calcio. Escriba ecuaciones para las dos reacciones descritas.
18. Según la Figura 23.8, para la reacción $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$. $\Delta G°$ disminuye con la temperatura. ¿Cómo espera que varíe $\Delta G°$ con la temperatura para las siguientes reacciones?
   (a) $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
   (b) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$
19. A temperaturas comprendidas entre 0 y 2000 °C, el calcio reduce el MgO(s) a Mg(s). Basándose en este hecho y en los puntos de fusión (839 °C) y ebullición (1484 °C) del calcio, dibuje un diagrama de $\Delta G°$ en función de la temperatura para la reacción $2\,Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CaO(s)$.
20. A continuación se describe un método de obtención del metal cromo a partir del mineral cromita. Después de la reacción (23.16), se reduce con carbono el cromato de sodio a óxido de cromo(III). Finalmente el óxido de cromo(III) se reduce a cromo metálico con silicio. Escriba ecuaciones para las dos reacciones descritas.

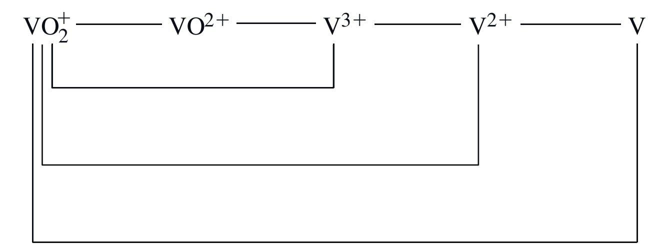
Oxidación-reducción

21. Escriba semiecuaciones aceptables que representen el comportamiento de los siguientes iones en medio ácido:
   (a) $VO^{2+}(aq)$ como agente oxidante;
   (b) $Cr^{2+}(aq)$ como agente reductor.
22. Escriba semiecuaciones aceptables que representen los siguientes procesos en medio básico:
   (a) oxidación del $Fe(OH)_3(s)$ a FeO_4^{2-}
   (b) reducción del $[Ag(CN)_2]^-$ a plata metálica.
23. Utilice los datos de potenciales de electrodo de este capítulo o del Apéndice D para predecir si las siguientes reacciones se producirán significativamente condiciones estándar.
   (a) $2\,VO_2^+ + 6\,Br^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,V^{2+} + 3\,Br_2(l) + 4\,H_2O$
   (b) $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+}\,H_2O$
   (c) $MnO_2(s) + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O + O_2(g)$
24. Se le dan tres agentes reductores: Zn(s), $Sn^{2+}(aq)$ y $I^-(aq)$. Utilice los datos del Apéndice D para determinar cuál de ellos es capaz de reducir en condiciones estándar y medio ácido a:
   (a) $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ a $Cr^{3+}(aq)$
   (b) $Cr^{3+}(aq)$ a $Cr^{2+}(aq)$
   (c) $SO_4^{2-}(aq)$ a $SO_2(g)$
25. *Véase* el Ejemplo 23.2. Seleccione un agente reductor (de la Tabla 23.1 o del Apéndice D) que sea capaz de reducir en medio ácido el VO^{2+} solo hasta V^{3+}.
26. El diagrama de potenciales de electrodo del manganeso en medio ácido de la Figura 23.14 no incluye el valor de $E°$ para la reducción del MnO_4^- a Mn^{2+}. Utilice los datos de esta figura para establecer este valor de $E°$ y compare el resultado obtenido con el valor de la Tabla 20.1.

27. Utilice los datos del texto para construir un diagrama de potenciales de electrodo estándar que relacione las siguientes especies del cromo en medio ácido.



28. Utilice los datos del texto para construir un diagrama de potenciales de electrodo estándar que relacione las siguientes especies del vanadio en medio ácido.



Cromo y sus compuestos

29. Cuando se añade un compuesto de plomo soluble a una disolución que contiene principalmente ion dicromato (color *naranja*), precipita el cromato de plomo (color *amarillo*). Describa los equilibrios implicados.
30. Cuando se disuelve $BaCrO_4$ (color *amarillo*) en HCl(aq), se obtiene una disolución de color *verde*. Escriba una ecuación química que dé cuenta del cambio de color.
31. Cuando se añade Zn(s) a $K_2Cr_2O_7$ disuelto en HCl(aq), el color de la disolución cambia de naranja a verde, después a azul y, pasado cierto tiempo, vuelve a ser verde. Escriba ecuaciones para esta serie de reacciones.
32. Si se hace pasar CO_2(g) a presión por Na_2CrO_4(aq), se forma $Na_2Cr_2O_7$(aq). ¿Cuál es la función del CO_2(g)? Escriba una ecuación posible para la reacción neta.
33. Utilice la Ecuación (23.19) para determinar $[Cr_2O_7^{2-}]$ en una disolución que tiene $[CrO_4^{2-}]$ = 0,20 M y un pH de **(a)** 6,62 y **(b)** 8,85.
34. Si se prepara una disolución disolviendo 1,505 g de Na_2CrO_4 en 345 mL de una disolución reguladora con pH = 7,55, ¿cuáles serán los valores de $[CrO_4^{2-}]$ y $[Cr_2O_7^{2-}]$?
35. ¿Cuántos gramos de cromo se depositarán sobre un objeto introducido en un baño para cromados (*véase* la Sección 23.4, apartado del cromo) después de pasar una corriente de 3,4 A durante 1,00 h?
36. ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente eléctrica de 3,5 A a través de un baño para cromados (*véase* la Sección 23.4, apartado del cromo) para obtener un depósito de 0,0010 mm de espesor sobre un objeto de superficie 0,375 m^2? (La densidad del Cr es 7,14 g cm^{-3}.)
37. Explique por qué es razonable esperar que las reacciones químicas del ion dicromato sean reacciones de oxidación-reducción y las del ion cromato sean de precipitación.
38. ¿Qué productos se obtienen cuando se tratan Mg^{2+}(aq) y Cr^{3+}(aq) con una cantidad limitada de NaOH(aq)? ¿Y con un exceso de NaOH(aq)? ¿Por qué son diferentes los resultados de ambos casos?

Tríada del hierro

39. ¿Será espontánea la reacción (23.25) en sentido directo, en una disolución que contiene concentraciones iguales de Fe^{2+} y Fe^{3+}, con un pH de 3,25 y bajo una presión parcial de O_2(g) de 0,20 atm?
40. Basándose en la descripción de la batería níquel-cadmio dada en la Sección 23.5 y en los datos del Apéndice D, estime $E°$ para la reducción del NiO(OH) a $Ni(OH)_2$.
41. Escriba una ecuación iónica neta que represente la precipitación del azul de Prusia descrita en la Sección 23.5.
42. Parece que la reacción de formación del azul de Turnbull (Sección 23.5) transcurre en dos etapas. Primero el Fe^{2+}(aq) se oxida a Fe^{3+}(aq) y el ion ferricianuro se reduce a ion ferrocianuro. A continuación se combinan el Fe^{3+}(aq) y el ion ferrocianuro. Escriba ecuaciones para estas reacciones.

Metales del grupo 11

43. Escriba ecuaciones aceptables para las siguientes reacciones que se utilizan en la hidrometalurgia de los metales de cuño.
(a) El cobre precipita de una disolución de sulfato de cobre(II) por tratamiento con H_2(g).
(b) El oro precipita de una disolución de Au^+ por tratamiento con sulfato de hierro(II).
(c) La disolución de cloruro de cobre(II) se reduce a cloruro de cobre(I) por tratamiento con SO_2(g) en medio ácido.
44. En la extracción metalúrgica de plata y oro se obtiene frecuentemente una aleación de los dos metales. El Au y Ag de la aleación pueden obtenerse independientemente mediante un proceso denominado *separación*, utilizando HNO_3 concentrado o H_2SO_4 concentrado e hirviendo. Escriba ecuaciones químicas indicando como tienen lugar estas separaciones.
45. Utilice el resultado del ejemplo de recapitulación para determinar si puede prepararse una disolución con un valor de $[Cu^+]$ igual a **(a)** 0,20M; **(b)** $1,0 \times 10^{-10}$ M.
46. Demuestre que la reacción de corrosión en la que el Cu se transforma en su carbonato básico (reacción 23.27) puede considerarse una combinación de reacciones de oxidación-reducción, ácido-base y precipitación.

Metales del grupo 12

47. Utilice datos de la Tabla 23.8 para determinar $E°$ para la reducción del Hg^{2+} a Hg_2^{2+} en disolución acuosa.

48. A 400 °C, el valor de $\Delta G°$ para la reacción 2 Hg(l) + O_2(g) $\longrightarrow$ 2 HgO(s) es −25 kJ mol^{-1}. Si se calienta una muestra de HgO(s) a 400 °C, ¿cuál será la presión parcial de equilibrio del O_2(g)?

49. Utilice la Figura 23.8 para estimar, a 800 °C, los siguientes datos de la reacción ZnO(s) + C(s) $\rightleftharpoons$ Zn(l) + CO(g). **(a)** el valor de K_p y **(b)** la presión de equilibrio del CO(g).

50. La presión de vapor del Hg(l) en función de la temperatura viene dada por log P(mmHg) = (−0,05223 a/T) + b, donde a = 61,960 y b = 8,118; T es la temperatura Kelvin. Demuestre que a 25 °C, la concentración de Hg(g) en equilibrio con Hg(l) excede con creces el nivel máximo permisible en el aire de 0,005 mg Hg/m^3.

51. La energía interbandas entre las bandas de valencia y conducción es 290 kJ mol^{-1} para el ZnO y 250 kJ/mol para el CdS. Demuestre que el CdS absorbe algo de luz visible y el ZnO no lo hace. Justifique los colores observados: el ZnO es blanco y el CdS es amarillo.

52. El CdS es amarillo, el HgS es rojo y el CdSe es negro. ¿Cuál de estos materiales tiene una mayor energía interbandas? ¿Cuál la tiene más pequeña? ¿Qué relación existe entre la energía interbandas y el color observado?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

53. Aunque el Au reacciona con el agua regia (3 partes de HCl + 1 parte de HNO_3) disolviéndose en ella, la Ag no se disuelve. ¿Cuál o cuáles son los posibles motivos de esta diferencia?

54. El texto menciona que el metal escandio se obtiene a partir de su cloruro fundido por electrólisis y que el titanio se obtiene de su cloruro por reducción con magnesio. ¿Qué motivos hay para no obtener estos metales por reducción de sus óxidos con carbono (coque), como se hace con el cinc y el hierro?

55. En el texto se indica que, en pequeñas cantidades, el cinc es un elemento esencial (aunque a concentraciones elevadas es tóxico). El estaño es considerado un metal tóxico. ¿Se le ocurren los motivos por los que se utilizan baños de estaño en vez de hierro galvanizado para las latas de conserva?

56. En una atmósfera con contaminación industrial, el Cu se corroe para dar un sulfato básico, $Cu_2(OH_2)SO_4$. Proponga las reacciones químicas que describan esta corrosión.

57. Indique las posibles fórmulas de los carbonilos metálicos de **(a)** molibdeno, **(b)** osmio y **(c)** renio. Observe que los carbonilos simples mostrados en la Figura 23.15 tienen un átomo de metal por molécula. Hay otros carbonilos metálicos que son *binucleares*, es decir, tienen dos átomos metálicos unidos entre sí en la estructura del carbonilo. Además: **(d)** explique porque los carbonilos del hierro y el níquel son líquidos a temperatura ambiente, mientras que el del cobalto es un sólido y **(e)** describa que naturaleza tendrá el enlace en el compuesto $Na[V(CO)_6]$.

58. Explique por qué en los gráficos de la Figura 23.8, **(a)** cambia la pendiente de la recta en los puntos de fusión y de ebullición de los metales; **(b)** las pendientes de las rectas se hacen más positivas en esos puntos; **(c)** el cambio de pendiente es más acusado en el punto de fusión.

59. Si se intenta obtener CuI_2 por reacción entre el Cu^{2+}(aq) y I^-(aq), los productos obtenidos en su lugar son CuI(s) y I_3^-(aq). Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre por qué tiene lugar esta reacción.

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 5\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,CuI(s) + I_3^-(aq)$$

60. Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre que si se intenta preparar una disolución acuosa saturada de AuCl, éste se dismuta apreciablemente. Utilice los datos de la Tabla 23.7 y K_{sp}(AuCl) = 2,0 × 10^{-13}.

61. En medio ácido el óxido de plata(II) se disuelve obteniéndose, en primer lugar, Ag^{2+}(aq). A continuación tiene lugar la oxidación del H_2O(l) a O_2(g) y la reducción del ion Ag^{2+} a Ag^+.
(a) Escriba ecuaciones para las reacciones de disolución y oxidación-reducción.
(b) Demuestre que la reacción de oxidación-reducción es sin lugar a duda espontánea.

62. La Ecuación (23.18), que representa el equilibrio cromato-dicromato, es en realidad la suma de dos expresiones de equilibrio. La primera de ellas es una reacción ácido-base, $H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-$. La segunda reacción consiste en la eliminación de una molécula de agua entre dos iones $HCrO_4^-$ (una reacción de deshidratación), $2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Si la constante de disociación, K_a, para el $HCrO_4^-$ es 3,2 × 10^{-7}. ¿cuál es el valor de K para la reacción de deshidratación?

63. Demuestre que es posible separar Ba^{2+}(aq) de Sr^{2+}(aq) y Ca^{2+}(aq) por precipitación de $BaCrO_4$(s), permaneciendo los otros iones en disolución, si se cumplen las siguientes condiciones:

$$[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = [Ca^{2+}] = 0{,}10\ M$$
$$[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-] = 1{,}0\ M$$
$$[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}0010\ M$$
$$K_{sp}(BaCrO_4) = 1{,}2 \times 10^{-10}$$
$$K_{sp}\ SrCrO_4 = 2{,}2 \times 10^{-5}$$

Además, si es necesario, utilice los datos de este capítulo o de los capítulos previos.

64. Se trata una muestra de 0,589 g del mineral pirolusita (MnO_2 impuro) con 1,651 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) en medio ácido (reacción 1). A continuación se valora el exceso de ácido oxálico con 30,06 mL de disolución 0,1000 M de $KMnO_4$ (reacción 2). ¿Cuál es el porcentaje en masa de MnO_2 en la pirolusita? Las siguientes ecuaciones están incompletas y sin ajustar.

(1) $H_2C_2O_4(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$

(2) $H_2C_2O_4(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$

65. Para valorar Fe^{2+}(aq) oxidándolo a Fe^{3+}(aq) puede utilizarse $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y MnO_4^-(aq). Suponga que dispone de dos disoluciones para la valoración: $Cr_2O_7^{2-}$(aq) 0,1000 M y MnO_4^-(aq) 0,1000 M.
(a) Dada una muestra de Fe^{2+}(aq), ¿qué disolución requerirá un volumen mayor al hacer la valoración? Justifique su respuesta.

(b) ¿Cuántos mL de MnO_4^-(aq) serán necesarios para esta valoración si la misma muestra requiere 24,50 mL de $Cr_2O_7^{2-}$(aq) 0,1000 M?

66. Los únicos compuestos importantes de Ag(II) son AgF_2 y AgO. Explique por qué es de esperar que estos dos compuestos sean estables y que no lo sean otros compuestos de plata(II) como $AgCl_2$, $AgBr_2$ y AgS.

67. Se desea conocer el contenido en Cr y Mn de un acero. Mediante un tratamiento adecuado se oxida el Cr del acero a $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y el Mn a MnO_4^-(aq). Se utiliza una muestra de acero de 10,000 g para producir 250,0 mL de una disolución que contiene $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y MnO_4^-(aq). Se añade una muestra de 10,00 mL de esta disolución a $BaCl_2$(aq) y, ajustando adecuadamente el pH, se precipita por completo el cromo como $BaCrO_4$(s); se obtienen 0,549 g. Otra muestra de 10,00 mL de la disolución necesita para su valoración en medio ácido 15,95 mL de Fe^{2+}(aq) 0,0750 M exactamente. Calcule los porcentajes de Cr y Mn en la muestra de acero. [*Sugerencia:* en la valoración el MnO_4^-(aq) se reduce a Mn^{2+}(aq) y el $Cr_2O_7^{2-}$(aq) se reduce a Cr^{3+}(aq); el Fe^{2+}(aq) se oxida a Fe^{3+}(aq).]

68. El níquel puede determinarse como dimetilglioximato de níquel, un precipitado de color rojo escarlata de composición: 20,31 por ciento de Ni, 33,36 por ciento de C, 4,88 por ciento de H, 22,15 por ciento de O y 19,39 por ciento de N. Se disuelve una muestra de acero de 15,020 g en HCl(aq) concentrado. La disolución obtenida se trata de manera que se eliminan los iones que interfieren y se obtiene un volumen final de disolución de 250,0 mL con el pH adecuado. Una muestra de 10,0 mL de esta disolución se trata con dimetilglioxima. La masa de dimetilglioximato de níquel puro y seco obtenida es 0,104 g.
(a) ¿Cuál es la fórmula empírica del dimetilglioximato de níquel?
(b) ¿Qué porcentaje en masa de níquel hay en la muestra de acero?

69. Se piensa que una disolución tiene uno o más, de los siguientes iones: Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}. Cuando la disolución se trata con un exceso NaOH(aq) se forma un precipitado. La disolución en contacto con el precipitado es incolora. El precipitado se disuelve en HCl(aq) y la disolución resultante se trata con NH_3(aq). No hay precipitado. ¿Qué se puede concluir basándose en estos hechos sobre los iones presentes en la disolución original? Es decir, indique qué ion o iones es probable que haya, qué iones es probable que no haya y cuáles son dudosos. (*Sugerencia: véase* el Apéndice D para disponer de los datos de productos de solubilidad y de formación de iones complejos).

70. Casi todos los compuestos de mercurio(II) tienen enlaces covalentes. El cloruro de mercurio(II) es una molécula covalente soluble en agua caliente. La estabilidad de este compuesto se utiliza para determinar los niveles de iones cloruro en el suero sanguíneo. Los niveles normales en el suero sanguíneo varían entre 90 y 115 mmol L^{-1}. La concentración de cloruros se determina por valoración con $Hg(NO_3)_2$. Como indicador se utiliza difenilcarbazona, $C_6H_5N{=}NCONHNHC_6H_5$, que se acompleja con el ion mercurio(II) cuando todo el cloruro ha reaccionado con el mercurio(II); su color es azul. Así, la difenilcarbazona en disolución es rosa y cambia del rosa al azul cuando aparece el primer exceso de mercurio(II). En un experimento, se entandariza una disolución de $Hg(NO_3)_2$(aq) valorando 2,00 mL con una disolución 0,0108 M de NaCl y se consumen 1,12 mL de $Hg(NO_3)_2$(aq) para alcanzar el punto final de la difenilcarbazona. Una muestra de suero sanguíneo de 0,500 mL se trata con 3,50 mL de agua, 0,50 mL de wolframato de sodio al 10 por ciento y 0,50 mL de H_2SO_4(aq) 0,33 M para precipitar proteínas. Una vez precipitadas las proteínas, se filtra y una alícuota de 2,00 mL del filtrado se valora con la disolución de $Hg(NO_3)_2$(aq), necesitando 1,23 mL. Calcule la concentración de Cl^-. Exprese el resultado en mmol L^{-1}. ¿Está esta concentración en el rango de valores normales?

71. Muchos compuestos de metales de transición tienen enlaces covalentes. Dibuje las estructuras de Lewis mostrando las cargas formales distintas de cero, para las siguientes moléculas o iones: **(a)** Hg_2^{2+}; **(b)** Mn_2O_7; **(c)** OsO_4. (*Sugerencia:* En (b) hay una unión Mn—O—Mn.)

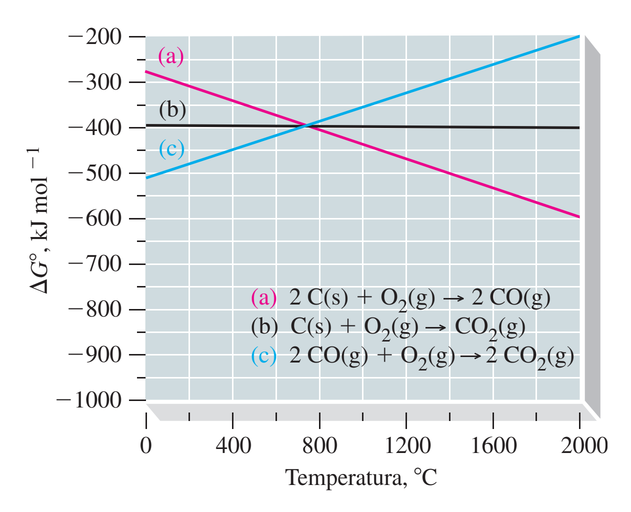
72. El radio del Mn^{7+} con número de coordinación cuatro, se estima que es 39 pm. Estime la densidad de carga del ion Mn^{7+}. Exprese el resultado en C mm^{-3}. ¿Cómo se compara esta densidad de carga con la del Be^{2+} dada en la Tabla 21.4? ¿Se puede esperar que el enlace en el Mn_2O_7 sea fundamentalmente iónico o covalente? Explíquelo.

73. El nitinol es una aleación de níquel-titanio conocido como el *metal con memoria*. El nombre de nitinol procede de los símbolos del níquel (Ni) y del titanio (Ti) y del acrónimo del Naval Ordinance Laboratory (NOL), donde fue descubierto. Si un objeto de nitinol se calienta a 500 °C durante una hora y posteriormente se enfría, el material «recuerda» la forma original del objeto incluso si se deforma a otra forma diferente. La forma original se recupera calentando el metal. Debido a esta propiedad, el nitinol ha encontrado muchas aplicaciones, especialmente en medicina y ortodoncia. El nitinol existe en varias fases sólidas. En la fase llamada austerita, el metal es relativamente blando y elástico. La estructura cristalina de la fase austerita se puede describir como una red cúbica simple de átomos de Ti con átomos de Ni ocupando los huecos cúbicos de la red de átomos de Ti. ¿Cuál es la fórmula empírica del nitinol y cuál es el porcentaje en masa de Ti en la aleación?

Problemas de seminario

74. Como continuación del Problema 94 del Capítulo 19 y del apartado dedicado a la termodinámica de la metalurgia extractiva (Sección 23.2), la figura muestra tres gráficos de $\Delta G°$ en función de la temperatura.

(a) Justifique la forma de los tres gráficos, concretamente indique porque una línea es prácticamente paralela al eje de abcisas, otra tiene pendiente positiva y la tercera tiene pendiente negativa.



(b) La Tabla 23.2 muestra otra reacción de un alto horno, $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$**.** Determine la relación entre $\Delta G°$ de las tres reacciones mostradas en la figura y $\Delta G°$ para esta reacción y represente esta última magnitud en función de la temperatura. Si se establece un equilibrio en esta reacción a 1000 °C y la presión parcial del $CO_2(g)$ es 0,25 atm, ¿cuál debe ser la presión parcial de equilibrio del CO(g)?

75. En el grupo 3 de cationes del esquema de análisis cualitativo representado en la Figura 18.7 hay varios iones de metales de transición. En un determinado momento del proceso de separación e identificación de los cationes de este grupo, se trata con un exceso de NaOH(aq) y con H_2O_2(aq) una disolución que contiene Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} y Zn^{2+}.

(1) El exceso de NaOH(aq) hace que *tres* cationes precipiten como hidróxidos y *tres* formen iones complejos con ligandos hidroxo.
(2) En presencia de H_2O_2(aq), el catión de uno de los hidróxidos insolubles se oxida del estado de oxidación +2 a +3, y uno de los iones hidroxocomplejos también se oxida.
(3) Aparece un precipitado oscuro formado por tres hidróxidos insolubles.
(4) La disolución en contacto con este precipitado es de color amarillo.
(5) El precipitado oscuro de (3) reacciona con HCl(aq) y los cationes se incorporan de nuevo a la disolución; uno de los cationes se reduce del estado de oxidación +3 al +2.
(6) Se trata la disolución de (5) con NH_3(aq) 6 M y se forma un precipitado que contiene uno de los cationes.
(a) Escriba ecuaciones para las reacciones descritas en (1).
(b) Escriba una ecuación para la reacción más probable de oxidación de un hidróxido del precipitado, descrita en (2).
(c) ¿Qué ion es responsable del color amarillo de la disolución descrita en (4)? Escriba una ecuación para su formación.
(d) Escriba ecuaciones para la disolución del precipitado y la reducción del catión descritas en (5)
(e) Escriba una ecuación para la formación del precipitado descrita en (6). (*Sugerencia:* puede necesitar datos de productos de solubilidad y formación de iones complejos del Apéndice D, junto con información de tipo descriptivo de éste u otros capítulos del texto.)

Ejercicios de autoevaluación

76. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** dominio; **(b)** flotación; **(c)** lixiviación; **(d)** amalgama.

77. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, fenómenos o métodos: **(a)** contracción lantánida; **(b)** purificación mediante fusión por zonas; **(c)** proceso de oxígeno básico **(d)** formación de escorias.

78. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** ferromagnetismo y paramagnetismo; **(b)** tostación y reducción; **(c)** hidrometalurgia y pirometalurgia; **(d)** cromato y dicromato.

79. Describa la composición química de los materiales denominados **(a)** arrabio; **(b)** ferromanganeso; **(c)** mineral cromita; **(d)** latón; **(e)** agua regia; **(f)** cobre negro; **(g)** acero inoxidable.

80. Indique tres de las siguientes propiedades que sean de esperar para los elementos de transición: **(a)** puntos de fusión bajos; **(b)** energías de ionización altas; **(c)** iones coloreados en disolución; **(d)** potenciales estándar de electrodo (reducción) positivos; **(e)** diamagnetismo; **(f)** formación de iones complejos; **(g)** actividad catalítica.

81. ¿Cuál de los siguientes iones es diamagnético: **(a)** Cr^{2+}; **(b)** Zn^{2+}; **(c)** Fe^{3+}; **(d)** Ag^{2+}; **(e)** Ti^{3+}.

82. Todos los siguientes elementos tienen un ion en el estado de oxidación +6, excepto: **(a)** Mo; **(b)** Cr; **(c)** Mn; **(d)** V; **(e)** S.

83. ¿Cuál de los siguientes iones es el mejor agente oxidante: **(a)** Ag^+(aq); **(b)** Cl^-(aq); **(c)** H^+(aq); **(d)** Na^+(aq); **(e)** OH^-(aq).

84. Para separar el Fe^{3+} y el Ni^{2+} de una disolución acuosa que contiene ambos iones, formando un precipitado con uno de estos cationes y quedando el otro en la disolución, debe añadirse: **(a)** NaOH(aq); **(b)** H_2S(g); **(c)** HCl(aq); **(d)** NH_3(aq).

85. Entre los siguientes, hay dos sólidos que liberan Cl_2(g) cuando se calientan con HCl(aq). ¿cuáles son? **(a)** NaCl(s); **(b)** $ZnCl_2$(s); **(c)** MnO_2(s); **(d)** CuO(s); **(e)** $K_2Cr_2O_7$(s); **(f)** NaOH(s).

86. Proporcione el nombre o fórmula que falta en el siguiente cuadro:

(a) óxido de cromo (VI)	________
(b) ________	K_2MnO_4
(c) ________	$Cr(CO)_6$
(d) dicromato de bario	________
(e) ________	$La_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$
(f) cianuro de oro(III), trihidrato	________

87. Ajuste las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción:

(a) $Fe_2S_3(s) + H_2O + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + S(s)$

(b) $Mn^{2+}(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) + H_2O \longrightarrow MnO_4^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$

(c) $Ag(s) + CN^-(aq) + O_2(g) + H_2O \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq) + OH^-(aq)$

88. Explique por qué algunas propiedades del Zn, Cd, y Hg recuerdan a las de los metales del grupo 2.

89. Explique por qué el oro se disuelve en agua regia pero no en HNO_3 (aq).

90. Explique por qué el $Fe(NO_3)_3$(aq) 1,0 M es ácido.

Iones complejos y compuestos de coordinación

24

La turquesa es un mineral de cobre, $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4\ H_2O$. El color característico de esta gema y de otras muchas es consecuencia de la naturaleza del enlace metal-ligando en los iones complejos, el tema central de este capítulo.

En el Capítulo 23 se estudiaron algunas situaciones que implican cambios de color y se atribuyeron a cambios en el estado de oxidación. Los cambios de color que se estudian en este capítulo no están causados por reacciones de oxidación-reducción, sino por los cambios en los grupos (ligandos) unidos a un metal central, incluso aunque el estado de oxidación del metal permanezca invariable. Para explicar esta observación se necesita examinar más detalladamente la naturaleza de los iones complejos y de los compuestos de coordinación, un tema que se introdujo brevemente en el Capítulo 18. Aquí consideraremos la estructura geométrica de los iones complejos. Con ello, descubriremos nuevas posibilidades de isomería: la existencia de compuestos que tienen composiciones idénticas pero diferentes estructuras y propiedades. También examinaremos la naturaleza del enlace entre los ligandos y los metales centrales a los que están unidos. A través de la comprensión del enlace en los iones complejos podemos llegar a tener una idea del origen de sus colores.

CONTENIDO

▲ **Alfred Werner (1866-1919)**
El éxito de Werner explicando los compuestos de coordinación se debió en gran parte a la aplicación de nuevas ideas: la teoría de la disociación electrolítica y los principios de la química estructural.

24.1 Introducción a la teoría de los compuestos de coordinación de Werner

El azul de Prusia (página 1053), descubierto accidentalmente a comienzos del siglo dieciocho, fue el primer compuesto de coordinación conocido; el tipo de compuestos que vamos a estudiar en este capítulo. Sin embargo, pasó casi un siglo antes de poder apreciar la singularidad de estos compuestos. En 1798, B. M. Tassaert, obtuvo cristales amarillos de un compuesto de fórmula $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ a partir de una mezcla de $CoCl_3$ y $NH_3(aq)$. Lo que pareció inusual fue que los dos compuestos, $CoCl_3$ y NH_3, son estables, capaces de existir independientemente y aún así se combinan entre ellos para formar otro compuesto estable. A estos compuestos formados por otros dos más sencillos se les denominó **compuestos de coordinación**.

En 1851, se descubrió otro compuesto de coordinación de $CoCl_3$ y NH_3, de fórmula $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$ que formaba cristales morados. En la Figura 24.1 se muestran estos dos compuestos cuyas fórmulas son

$$\underset{\substack{\text{(amarillo)}\\ \text{(a)}}}{CoCl_3 \cdot 6\,NH_3} \qquad \underset{\substack{\text{(morado)}\\ \text{(b)}}}{CoCl_3 \cdot 5\,NH_3}$$

El misterio de los compuestos de coordinación aumentaba a medida que se estudiaban y descubrían más. Por ejemplo, al tratar el compuesto (a) con $AgNO_3(aq)$, formaba *tres* moles de AgCl(s), como era de esperar, pero el compuesto (b) formaba sólo *dos* moles de AgCl(s).

La química de coordinación inorgánica fue un campo de investigación punta en la segunda mitad del siglo diecinueve y todas las piezas encajaron con el trabajo del químico sueco Alfred Werner. La teoría de los compuestos de coordinación de Werner explicó las reacciones de los compuestos (a) y (b) con $AgNO_3(aq)$ considerando que en disolución acuosa estos dos compuestos se ionizan de la siguiente manera:

$$\text{(a)} \quad [Co(NH_3)_6]Cl_3(s) \xrightarrow{H_2O} [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$

$$\text{(b)} \quad [CoCl(NH_3)_5]Cl_2(s) \xrightarrow{H_2O} [CoCl(NH_3)_5]^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Así, el compuesto (a) produce *tres* moles de Cl^- por mol de compuesto necesario para precipitar tres moles de AgCl(s) mientras que el compuesto (b) produce solamente dos moles de Cl^-. Para proponer este esquema de ionización, Werner se basó en amplios estudios sobre la conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación. El compuesto (a) es mejor conductor que el compuesto (b), ya que produce cuatro iones por fórmula unidad comparados con tres iones que produce el compuesto (b). El compuesto $CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$ es todavía peor conductor y le corresponde la fórmula $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$. El compuesto $CoCl_3 \cdot 3\,NH_3$ es un *no electrolito* y le corresponde la fórmula $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

▲ FIGURA 24.1
Dos compuestos de coordinación
El compuesto de la izquierda es $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. El compuesto de la derecha es $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$.

La parte principal de la teoría de Werner, propuesta en 1893, fue que algunos átomos metálicos, fundamentalmente metales de transición, tienen dos tipos de valencia o capacidad de enlace. La valencia *primaria*, basada en el número de electrones que el átomo pierde para formar el ion metálico. La valencia *secundaria* que es responsable del enlace del ion metálico central con otros compuestos, denominados **ligandos**.

En la práctica moderna, el término **complejo** describe cualquier especie que implica coordinación de ligandos a un metal central. El metal central puede ser un átomo o un ion y el complejo puede ser un catión, un anión, o una molécula neutra. En la fórmula química de un complejo, un metal central y los ligandos unidos, se encierran entre corchetes [ ]. Los compuestos que son complejos o que contienen iones complejos, se conocen como compuestos de coordinación.

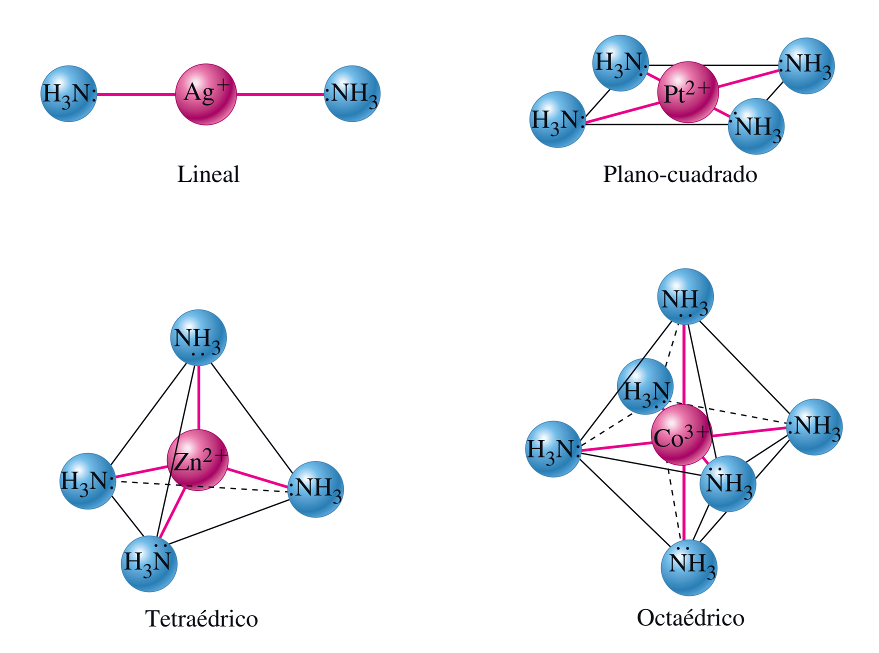
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$	$[CoCl_3(NH_3)_3]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
catión complejo	anión complejo	complejo neutro	compuesto de coordinación

El **número de coordinación** de un complejo es el número de posiciones alrededor del metal central en los que se pueden formar enlaces con los ligandos. Los números de coordinación observados se encuentran en el intervalo de 2 a 12, aunque el número 6 es con diferencia el más frecuente, seguido por el 4. El número de coordinación 2 está limitado generalmente a los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I). Los números de coordinación mayores de 6 no se encuentran con frecuencia en los miembros de la primera serie de transición pero sí en los de la segunda y tercera series. Los complejos estables con números de coordinación 3 y 5 son escasos. El número de coordinación observado en un complejo depende de varios factores, tales como la razón del radio del átomo o ion metálico central y los radios de los ligandos unidos.

Los números de coordinación de algunos iones frecuentes se incluyen en la Tabla 24.1 y las cuatro formas geométricas que se observan con más frecuencia para los iones complejos se muestran en la Figura 24.2. Una aplicación práctica del número de coordinación es ayudar en la escritura e interpretación de las fórmulas de los complejos, como se ilustra en el Ejemplo 24.1.

TABLA 24.1 Números de coordinación de iones metálicos

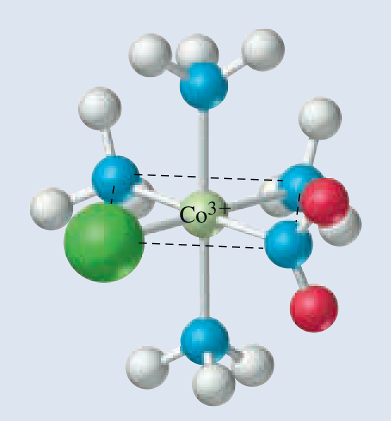
Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		



▲ FIGURA 24.2
Estructuras de algunos iones complejos
La unión de las moléculas de NH_3 se produce a través del par de electrones solitarios de los átomos de N. En cada complejo, todos los ligandos son iguales y por tanto no se observan distorsiones de estas formas.

EJEMPLO 24.1 Relación entre la fórmula de un complejo, el número de coordinación y el estado de oxidación del metal central

¿Cuáles son el número de coordinación y el estado de oxidación del Co en el ion complejo $[CoCl(NO_2)NH_3)_4]^+$?



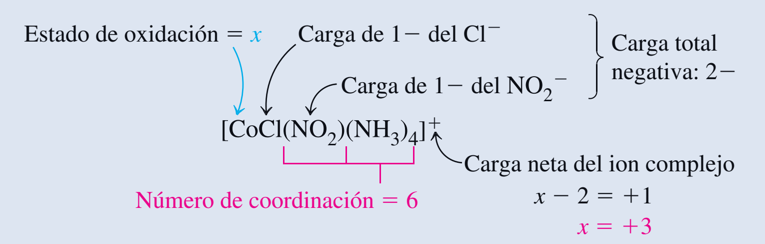
▲ El ion complejo $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$

Planteamiento

Para determinar el estado de oxidación del ion metálico en un complejo, es necesario considerar los ligandos que tienen carga (siempre negativa) y los que son neutros.

Resolución

El ion complejo tiene como ligandos *un* ion Cl^-, *un* ion NO_2^- y *cuatro* moléculas de NH_3. El número de coordinación es 6. De estos seis ligandos, *dos* llevan una carga de 1− cada uno (los iones Cl^- y NO_2^-) y cuatro son *neutros* (las moléculas de NH_3). La contribución total de los aniones a la carga neta del ion complejo es 2−. Como la carga neta del ion complejo es 1+, el estado de oxidación del ion cobalto central es +3. Podemos hacer un diagrama



Conclusión

El estado de oxidación del metal puede determinarse utilizando la siguiente relación:

Carga del ion complejo = estado de oxidación del metal + suma de las cargas de los ligandos

En este caso,

(+1) = estado de oxidación del metal + (1−) + (1−) estado de oxidación del metal = +3

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuáles son el número de coordinación y el estado de oxidación del níquel en el ion $[Ni(CN)_4I]^{3-}$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la fórmula de un complejo con iones cianuro como ligandos, un ion hierro en el estado de oxidación +3 y número de coordinación de 6.

24.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La fórmula de un complejo de Al(III) es $AlCl_3 \cdot 3\ H_2O$. El número de coordinación no se conoce pero se cree que es 4 o 6. Describa cómo los métodos de Werner, es decir, la reacción del $AgNO_3$(aq) o las medidas de conductividad, podrían ayudar a decidir el número de coordinación real.

RECUERDE

que el enlace covalente formado en la reacción ácido-base de Lewis es un enlace covalente *coordinado*. Así podemos pensar que el número de coordinación de un ion metálico de transición en un complejo es el número de enlaces covalentes coordinados en el complejo.

24.2 Ligandos

Una característica común de los ligandos en los complejos de coordinación es la capacidad para ceder pares de electrones a los átomos o iones metálicos centrales. Los ligandos son *bases de Lewis*. Al aceptar pares de electrones, los átomos o iones metálicos centrales actúan como *ácidos de Lewis*. Un ligando que utiliza un par de electrones para formar un punto de unión al átomo o ion metálico central se denomina ligando **monodentado**. Algunos ejemplos de ligandos monodentados son aniones monoatómicos como los iones haluro, aniones poliatómicos como el ion hidróxido, moléculas sencillas como el amoníaco (llamado *ammin* cuando es un ligando), y moléculas más complejas como la metilamina, CH_3NH_2 (*véase* la Tabla 24.2).

TABLA 24.2 Ligandos monodentados

Fórmula	Nombre del ligando	Fórmula	Nombre del ligando	Fórmula	Nombre del ligando
Moléculas neutras		Aniones		Aniones	
H_2O	Agua	F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	Sulfato
NH_3	Ammin	Cl^-	Cloro	$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato
CO	Carbonil	Br^-	Bromo	NO_2^-	Nitrito-*N*-[a]
NO	Nitrosil	I^-	Yodo	ONO^-	Nitrito-*O*-[a]
CH_3NH_2	Metilamina	O^{2-}	Oxo	SCN^-	Tiocianato-*S*-[b]
C_5H_5N	Piridina	OH^-	Hidroxo	NCS^-	Tiocianato-*N*-[b]
		CN^-	Ciano		

[a] Si el ion nitrito se une a través del átomo de N ($—NO_2$), se utiliza el nombre *nitrito-N-*; si se une a través de un átomo de O (—ONO), *nitrito-O-*.
[b] Si el ion tiocianato se une a través del átomo de S (—SCN), se utiliza el nombre *tiocianato-S-*; si la unión es a través del átomo de N (—NCS), *tiocianato-N-*.

RECUERDE que los pares solitarios de electrones de un ligando polidentado deben estar suficientemente separados para unirse al metal central en uno o más puntos; los pares de electrones cedidos deben estar en átomos diferentes.

$$[:\ddot{Cl}:]^- \quad [:\ddot{O}—H]^- \quad H—\underset{H}{\overset{H}{N}}: \quad H—\underset{H}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{H}{N}}:$$

Nombre del ligando: Cloro, Hidroxo, Ammin, Metilamina

Algunos ligandos son capaces de ceder más de un único par de electrones desde átomos *diferentes* del ligando y a *diferentes* lugares en la estructura geométrica del complejo; estos ligandos se denominan **polidentados.** La molécula *etilendiamina* (en) puede ceder *dos* pares de electrones, uno de cada átomo de N. Puesto que la en se une al metal central en dos posiciones, se denomina ligando **bidentado.**

$$H—\underset{H}{\ddot{N}}—CH_2CH_2—\underset{H}{\ddot{N}}—H$$

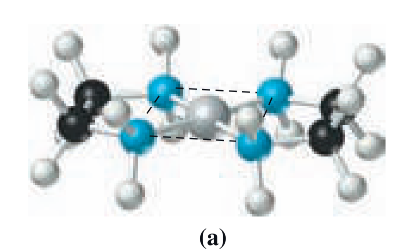
En la Tabla 24.3 se muestran tres ligandos polidentados frecuentes.

RECUERDE que el ion ligando $EDTA^{4-}$ no es plano como puede parecer en la Tabla 24.3. Utilice la teoría RPECV para conocer la forma de este anión poliatómico. *Véase* también la Figura 24.23.

TABLA 24.3 Ligandos polidentados (agentes quelantes)

Abreviatura	nombre	Fórmula
en	Etilendiamina	$H_2\dot{N}—CH_2—CH_2—\dot{N}H_2$
ox^{2-}[a]	Oxalato	$(\ddot{O}=)(^-:\ddot{O}—)C—C(=\ddot{O})(—\ddot{O}:^-)$
$EDTA^{4-}$[b]	Etilendiaminotetraacetato	$(^-:\ddot{O}—C(=O)—CH_2)_2\ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N}(CH_2—C(=O)—\ddot{O}:^-)_2$

[a] El ácido oxálico es un ácido diprótico que se indica como H_2ox. El que se asocia como un ligando bidentado es el ion ox^{2-}.
[b] El ácido etilendiaminotetraacético, un ácido tetraprótico, se indica como H_4EDTA.



(a)

(b)

▲ FIGURA 24.3
Tres representaciones del quelato $[Pt(en)_2]^{2+}$
(a) Estructura global. **(b)** Los ligandos se unen a los vértices adyacentes en un lado del cuadrado. *No* forman un puente con uniones entre vértices opuestos. Los enlaces se muestran en rojo y la forma cuadrada plana se indica mediante el paralelogramo en color negro.

La Figura 24.3 representa la unión de dos ligandos etilendiamina (en) a un ion Pt^{2+}. La forma en que cada ligando está unido a dos posiciones en la esfera de coordinación alrededor del ion Pt^{2+} se establece de la siguiente manera.

- Como el Pt^{2+} posee un número de coordinación 4 con ligandos monodentados, y como el $[Pt(en)_2]^{2+}$ no es capaz de unirse a otros ligandos como NH_3, H_2O o Cl^-, concluimos que cada grupo en debe estar unido en dos posiciones.
- Los ligandos en del ion complejo no poseen propiedades básicas. No pueden aceptar protones del agua para formar OH^- como deberían hacer si tuvieran un par solitario disponible de electrones. Los dos grupos $—NH_2$ de cada molécula en deben estar unidos al ion complejo.

Observe los dos anillos de cinco miembros (pentágonos) indicados en la Figura 24.3(b); están formados por átomos de Pt, N, y C. Cuando un ligando polidentado se enlaza a un ion metálico se forma un anillo, normalmente de cinco o seis miembros, y el complejo se denomina **quelato**. El ligando polidentado se denomina **agente quelante**, y el proceso de la formación del quelato se denomina *quelación*.

24.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El ligando dietilenetriamina (abreviado det), $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, puede formar complejos. Clasifique este ligando como mono-, bi-, tri-, o cuadridentado.

24.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo llegaron a la nomenclatura química, los extraños términos: ligando, monodentado y quelato?

Ligando procede de la palabra en latín *ligare*, que significa unir. Es bastante apropiado para describir grupos que se unen como ligandos a un centro metálico. Dentado también procede de una palabra en latín, *dens*, que significa diente. Hablando de forma figurada, un ligando monodentado tiene un diente; un ligando bidentado tiene dos dientes; y un ligando polidentado tiene varios. Un ligando se une a un metal central de acuerdo con el número de «dientes» que posee. Esto es una regla nemotécnica o una metáfora gráfica. Quelato procede de la palabra griega *chela* que significa pinza de cangrejo. La forma con la que un agente quelante se une a un ion metálico, se parece a una pinza de cangrejo, otra metáfora gráfica.

24.3 Nomenclatura

El sistema para nombrar los complejos comenzó con Werner, pero se ha modificado varias veces a lo largo de los años. Incluso hoy día hay variaciones en su uso. Nuestro método será considerar unas cuantas reglas que nos permitan relacionar los nombres y las fórmulas de los complejos sencillos. No consideraremos ningún caso complicado cuyos nombres y fórmulas supongan una dificultad.

1. *Los aniones que actúan como ligandos se nombran utilizando la terminación* -o. Normalmente, las terminaciones *-uro* cambian a *-o*, las terminaciones *-ito* y *-ato* no cambian (*véase* la Tabla 24.2).
2. *Las moléculas neutras que actúan como ligandos generalmente no modifican su nombre.* Por ejemplo, el nombre etilendiamina se utiliza tanto para la molécula libre como para el ligando. Acuo, ammin, carbonilo, y nitrosilo son las principales excepciones (*véase* la Tabla 24.2).
3. *El número de ligandos de un determinado tipo, se indica con un prefijo*. Los prefijos habituales son *mono* = 1, *di* = 2, *tri* = 3, *tetra* = 4, *penta* = 5 y *hexa* = 6. Como en muchos otros casos, el prefijo *mono* se suele omitir. Si el nombre del ligando es un nombre compuesto que a su vez contiene un prefijo numérico como etilen*di*amina, se encierra el nombre con un paréntesis precedido por *bis* = 2, *tris* = 3, *tetrakis* = 4, y así sucesivamente. Así, dicloro significa *dos* iones Cl^- como ligandos, y *penta*acuo significa *cinco* moléculas de H_2O. Para indicar la presencia de *dos* ligandos etilendiamina (en), escribimos *bis* (etilendiamina).
4. *Para nombrar un complejo, se nombran primero los ligandos por orden alfabético, seguidos por el nombre del metal central. El estado de oxidación del metal central se indica con números romanos. Si el complejo es un anión, el metal lleva la terminación «ato»*. Los prefijos (*di, tri, bis, tris*,...) no se tienen en cuenta al establecer el orden alfabético. Así, el nombre de $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ es el ion tetraacuodiclorocromo (III); $[CoCl_2(en)_2]^+$ es el ion diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) y $[Cr(OH)_4]^-$ es el ion tetrahidroxocromato(III). Para los aniones complejos de algunos metales, se utiliza el nombre en latín dado en la Tabla 24.4. Así, el $[CuCl_4]^{2-}$ es el ion tetraclorocuprato(II).
5. *Al escribir la fórmula de un complejo, se escribe primero el símbolo químico del metal central, seguido por las fórmulas de los aniones y después las moléculas neutras.* Si hay dos o más aniones o moléculas neutras diferentes como ligandos, se escriben en orden alfabético de acuerdo con el primer símbolo químico de sus fórmulas. Así, en la fórmula del ion tetraammincloronitro-*N*-cobalto(III), el Cl^- precede al NO_2^-, y ambos se colocan antes de las moléculas neutras de NH_3: $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$.
6. *En las fórmulas de los compuestos de coordinación van primero los cationes, y después los aniones, aunque en los nombres primero se nombra el anión*, como se hace en los compuestos iónicos sencillos: cloruro de sodio, NaCl. Por ejemplo, la fórmula $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ representa el compuesto de coordinación tetracloroplatinato(II) de tetraamminplatino(II).

◀ En alguna ocasión, el metal central puede estar en el estado de oxidación cero, como en el hexacarbonilwolframio (0), $[W(CO)_6]$.

TABLA 24.4 Nombres de algunos metales en los aniones complejos

Hierro	⟶	Ferrato
Cobre	⟶	Cuprato
Estaño	⟶	Estannato
Plata	⟶	Argentato
Plomo	⟶	Plumbato
Oro	⟶	Aurato

EJEMPLO 24.2 Relación entre nombres y fórmulas de los complejos

(a) ¿Cuál es el nombre del complejo $[CoCl_3(NH_3)_3]$? **(b)** ¿Cuál es la fórmula del compuesto cloruro de pentaacuoclorocromo(III)? **(c)** ¿Cuál es el nombre del compuesto $K_3[Fe(CN)_6]$?

Planteamiento

Para dar el nombre apropiado de la IUPAC a una fórmula química se necesita determinar el estado de oxidación del metal central, como se hizo en el Ejemplo 24.1 y después nombrar los ligandos. El nombre según la IUPAC de una fórmula química es sencillo sabiendo los nombres de los ligandos comunes y los diferentes prefijos.

(continúa)

Resolución

(a) El compuesto $[CoCl_3(NH_3)_3]$ está formado por *tres* moléculas de amoníaco y *tres* iones cloruro unidos a un ion Co^{3+} central; es eléctricamente neutro. El nombre de este complejo neutro es triammintriclorocobalto(III).

(b) El ion metálico central es Cr^{3+}. Hay cinco moléculas de H_2O y un ion Cl^- como ligandos. El ion complejo lleva una carga neta de 2+. Son necesarios dos iones Cl^- para neutralizar la carga de este catión complejo. La fórmula del compuesto de coordinación es $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$.

(c) Este compuesto está formado por cationes K^+ y aniones complejos con la fórmula $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Cada ion cianuro lleva una carga de 1−, de forma que el estado de oxidación del hierro debe ser +3. Se utiliza el nombre ferrato, en latín, porque el ion complejo es un anión. El nombre del anión es ion hexacianoferrato(III). El compuesto de coordinación es hexacianoferrato (III) de potasio.

Conclusión

El número de iones contrarios nunca se establece de forma explícita sino que se deduce a partir del nombre. Por ejemplo, en el apartado **(b)** el número de iones coluro no está determinado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la fórmula del compuesto hexacloroplatinato(IV) de potasio?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál es el nombre del compuesto $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$?

Aunque la mayor parte de los complejos se nombran de la forma que acabamos de describir, todavía se utilizan algunos nombres comunes o vulgares. Dos de estos nombres vulgares son ferrocianuro para el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y ferricianuro para el $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Estos nombres comunes indican el estado de oxidación de los iones metálicos centrales mediante las designaciones *o* e *i* (*o* para el ion ferroso, Fe^{2+}, en el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e *i* para el ion férrico, Fe^{3+}, en el $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Sin embargo, estos nombres vulgares no indican que los iones metálicos tienen un número de coordinación 6. Los nombres sistemáticos, hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III), dan más información.

24.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Un estudiante nombró un complejo de coordinación como diclorodibromodihidroxo de hierro y tripotasio. El profesor le dijo que aunque podía deducirse la fórmula del complejo, el nombre no está de acuerdo con la IUPAC. ¿Por qué no está de acuerdo con las reglas de la IUPAC y cuál es el nombre correcto?

24.4 Isomería

Los *isómeros* son sustancias que tienen las mismas fórmulas pero se diferencian en sus estructuras y propiedades, como se indicó en la página 95. Entre los iones complejos y compuestos de coordinación se encuentran varios tipos de isomería. Los isómeros se pueden agrupar en dos amplias categorías: los **isómeros estructurales** que se diferencian en la estructura básica o tipo de enlace (por los ligandos y los átomos que se unen directamente al metal central). Los **estereoisómeros** tienen el mismo número y tipo de ligandos y el mismo tipo de unión, pero difieren en la forma en que los ligandos ocupan el espacio alrededor del metal central. De los siguientes cinco ejemplos, los tres primeros son isómeros de tipo estructural (ionización coordinación e isomería de enlace), y los dos restantes de estereoisomería (geométrica e isomería óptica).

► Los isómeros estructurales se conocen también como isómeros constitucionales.

Isomería de ionización

Los dos compuestos de coordinación cuyas fórmulas se muestran a continuación tienen el mismo ion central (Cr^{3+}), y cinco de los seis ligandos (moléculas NH_3) son iguales. La

diferencia entre estos compuestos es que uno tiene el ion SO_4^{2-} como sexto ligando, con un ion Cl^- para neutralizar la carga del ion complejo; el otro tiene el ion Cl^- como sexto ligando y el SO_4^{2-} para neutralizar la carga del ion complejo.

$[CrSO_4(NH_3)_5]Cl$
cloruro de pentaaminsulfatocromo(III)
(a)

$[CrCl(NH_3)_5]SO_4$
sulfato de pentaaminclorocromo(III)
(b)

Isomería de coordinación

Una situación semejante a la que se acaba de describir puede surgir cuando un compuesto de coordinación está formado por cationes complejos y aniones complejos. Los ligandos pueden distribuirse de forma diferente entre los dos iones complejos, como el NH_3(aq) y el CN^- en estos dos compuestos.

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$
hexacianocromato(III) de hexaammincobalto(III)
(a)

$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
hexacianocobaltato(III) de hexaammincromo(III)
(b)

Isomería de unión

Algunos ligandos pueden unirse de diferentes formas al ion metálico central de un ion complejo. Por ejemplo, el ion nitrito, un ligando monodentado, tiene pares de electrones disponibles para la coordinación procedentes de los átomos de N y O.

$$\left[:\ddot{O}{-}\ddot{N}{=}\ddot{O}: \right]^-$$

La fórmula del ion complejo no se ve afectada porque la unión de este ligando sea a través del átomo de N o de O. Sin embargo, las propiedades del ion complejo pueden verse afectadas. Cuando la unión se produce a través del átomo de N, el ligando se nombra como nitro o más correctamente nitrito-*N*- al nombrar el complejo. Si la coordinación se produce a través de un átomo de O, se nombra como nitrito o más correctamente nitrito-*O*- al nombrar el complejo.

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$
ion pentaamminnitrito-*N*-cobalto(III)
(a)

$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$
ion pentaamminnitrito-*O*-cobalto(III)
(b)

Las estructuras de estos compuestos se ilustran en la Figura 24.4.

Isomería geométrica

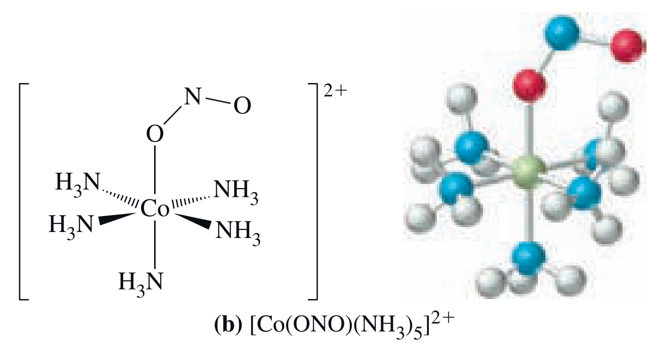
Si sustituimos una única molécula de NH_3 por un ion Cl^- en el ion complejo plano-cuadrado $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ de la Figura 24.2, no importa en qué vértice del cuadrado se hace la sustitución. Las cuatro posibilidades son igualmente probables. Si sustituimos un *segundo* Cl^-, ahora tenemos dos posiciones diferentes (*véase* la Figura 24.5b). Los dos iones Cl^- pueden estar situados en el mismo lado del cuadrado **(*cis*)** o en vértices opuestos, en oposición uno respecto al otro **(*trans*)**. Para distinguir claramente entre estas dos posibilidades, debemos dibujar la estructura o indicar el nombre apropiado. Las fórmulas por sí solas no las distinguen. (Observe que este complejo es una especie neutra, no un ion.)

$[PtCl_2(NH_3)_2]$
cis-diammindicloroplatino(II)
o
trans-diammindicloroplatino(II)

◀ En latín, el término *cis* significa «del mismo lado» y *trans* significa «a través». En Europa, los vuelos aéreos domésticos son *cis*atlánticos mientras que los vuelos a los Estados Unidos son *trans*atlánticos.

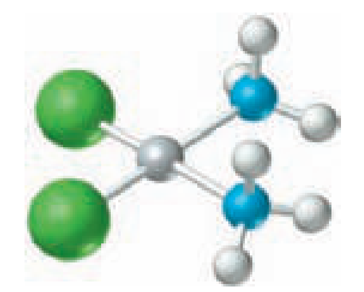
Este tipo de isomería en la que las posiciones de los ligandos conducen a isómeros diferentes, se denomina **isomería geométrica**. Es interesante observar que cuando sustitui-

(a) $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$

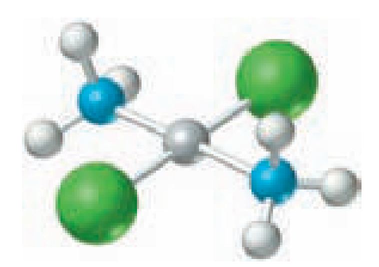


(b) $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$

▲ FIGURA 24.4
Ilustración de la isomería de enlace
(a) Catión pentaamminnitrito-*N*-cobalto(III). **(b)** Catión pentaamminnitrito-*O*-cobalto(III).



cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

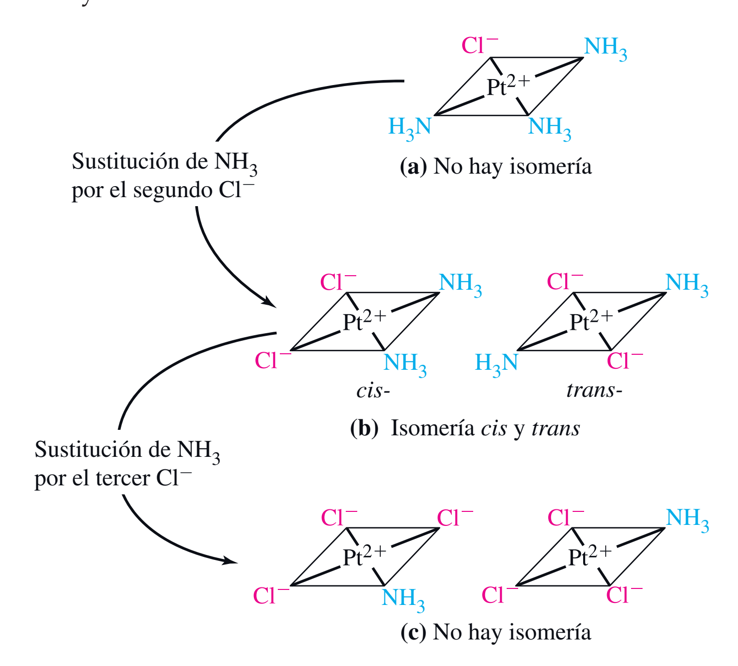


trans-$[PtCl_2(NH_3)_2]$

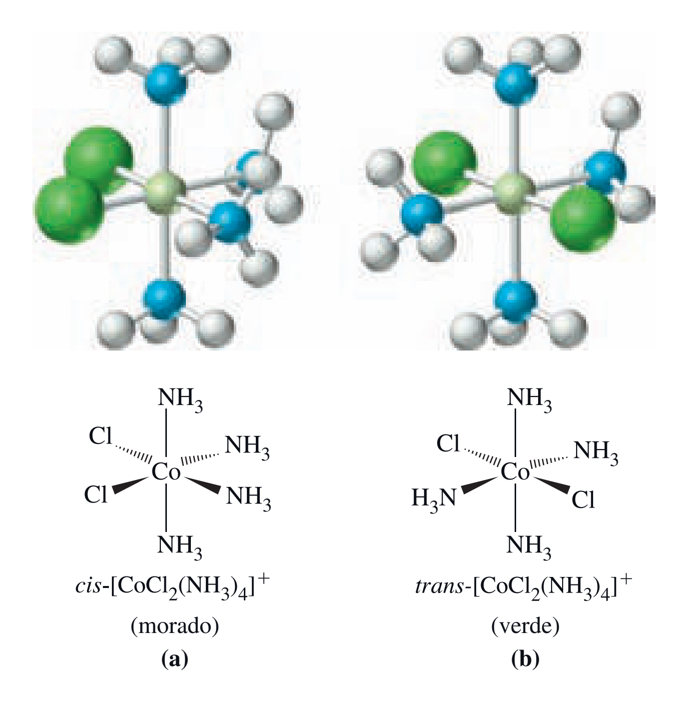
▲ **Los isómeros geométricos del** $[PtCl_2(NH_3)_2]$

mos un *tercer* ion Cl^- desaparece la isomería (*véase* la Figura 24.5c). Solo hay un ion complejo con la fórmula $[PtCl_3(NH_3)]^-$.

Con un complejo octaédrico la situación es un poco más complicada. Tomemos como ejemplo el ion complejo $[CO(NH_3)_6]^{3+}$ de la Figura 24.2. Si sustituimos una molécula de NH_3 por un Cl^- obtenemos una única estructura. Con dos moléculas de NH_3 sustituidas por *dos* Cl^- obtenemos isómeros *cis* y *trans*. El isómero *cis* tiene dos iones Cl^- en el mismo lado del octaedro (*véase* la Figura 24.6a). El isómero *trans* tiene dos iones Cl^- en vértices opuestos, es decir, en los extremos opuestos de una línea dibujada a través del ion metálico central (*véase* la Figura 24.6b). Una diferencia entre los dos es que el isómero *cis* tiene color morado y el *trans* tiene un color verde brillante.



▶ FIGURA 24.5
Ilustración de la isomería geométrica
Para los complejos plano-cuadrados que se muestran aquí, existe isomería solamente cuando dos iones Cl^- han sustituido a moléculas de NH_3.



cis-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (morado) **(a)**

trans-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (verde) **(b)**

▲ FIGURA 24.6
Isómeros *cis* y *trans* de un complejo octaédrico
El ion Co^{3+} está en el centro del octaedro, y los ligandos NH_3 y Cl^- están en los vértices.

fac-$[CoCl_3(NH_3)_3]$

mer-$[CoCl_3(NH_3)_3]$

▲ **Los isómeros geométricos del $[CoCl_3(NH_3)_3]$.**

Si sustituimos una *tercera* molécula de NH_3 por un Cl^- en la Figura 24.6(a), existen dos posibilidades. Si hacemos esta tercera sustitución en la parte superior o inferior de la estructura, el resultado es que aparecen tres iones Cl^- en la misma cara del octaedro. Llamaremos a esta disposición isómero *fac* (facial). Si hacemos la tercera sustitución en cualquiera de las otras dos posiciones, el resultado es que los tres iones Cl^- se encuentran alrededor de un perímetro o meridiano del octaedro. Esto es un isómero *mer* (meridional).

24.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Explique por qué la sustitución de una cuarta molécula de NH_3 por un Cl^- en *mer*-$[CoCl_3(NH_3)_3]$ puede producir algunos productos iguales que la sustitución de una cuarta molécula de NH_3 por un Cl^- en *fac*-$[CoCl_3(NH_3)_3]$ o puede producir también otro producto diferente.

EJEMPLO 24.3 Identificación de isómeros geométricos

Haga un esquema de las estructuras de todos los isómeros posibles de $[CoCl(ox)(NH_3)_3]$.

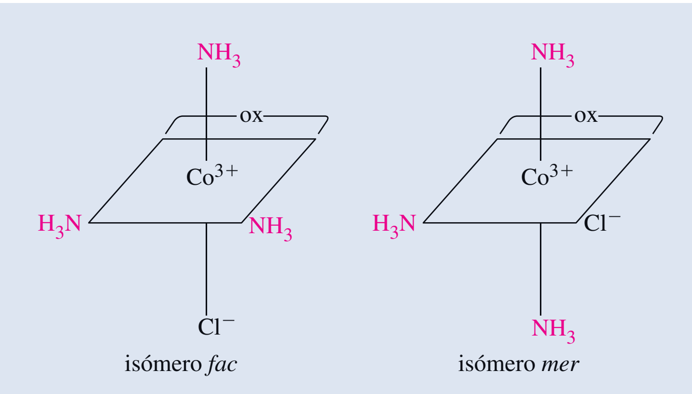
Planteamiento

El ion Co^{3+} presenta un número de coordinación 6; la estructura es octaédrica. Recuerde que el ion oxalato (ox)) es un ligando bidentado que tiene una carga de 2– (*véase* la Tabla 24.3). Recuerde también que un ligando bidentado debe unirse en posiciones *cis*, no *trans*, como vimos en la Figura 24.3.

Resolución

Una vez que se enlaza el ligando ox, cualquier posición está disponible para el Cl^-. Esto deja dos posibilidades para las tres moléculas de NH_3. Las tres moléculas de NH_3 pueden situarse (1) en la misma cara del octaedro (isómero *fac*) o (2) a lo largo de un perímetro del octaedro (isómero *mer*).

(continúa)



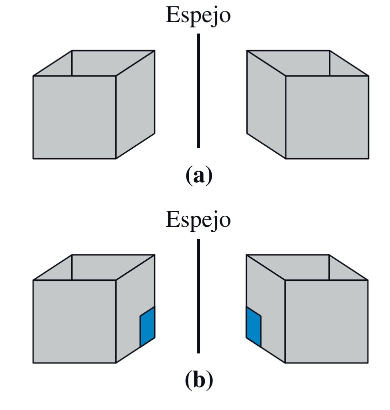
Conclusión

También podemos dibujar estos isómeros utilizando los símbolos de cuñas sólidas y discontinuas junto con un diagrama lineal para el anión oxalato.

Isómero *fac* Isómero *mer*

EJEMPLO PRÁCTICO A: Haga un esquema de los isómeros geométricos del $[CoCl_2(ox)(NH_3)_2]^-$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Haga un esquema de los isómeros geométricos del $[MoCl_2(C_5H_5N)_2(CO)_2]^+$.



▲ FIGURA 24.7
Objetos superponibles y no superponibles, una caja cúbica abierta por arriba
(a) Puede poner la caja dentro de su imagen especular (hipotéticamente) de varias formas diferentes. **(b)** En cualquier forma que coloque la caja dentro de su imagen especular, las pegatinas no aparecerán en la misma posición. La caja y su imagen especular no son superponibles.

Isomería óptica

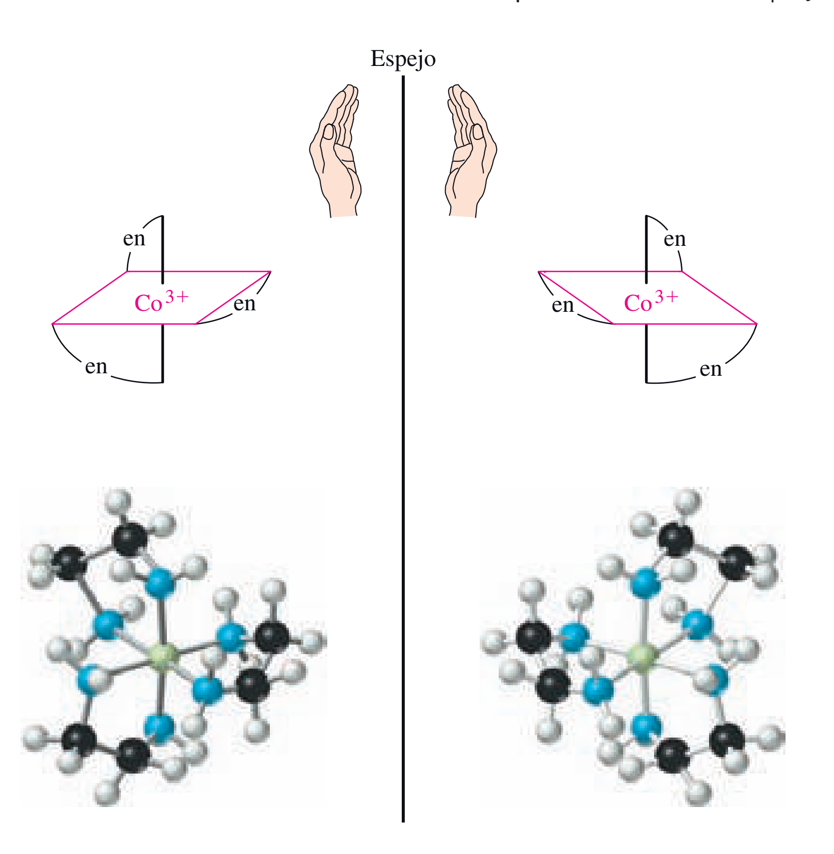
Para comprender la isomería óptica, necesitamos comprender la relación entre un objeto y su imagen especular. Las características del lado derecho del objeto aparecen en el lado izquierdo de su imagen especular y viceversa. Algunos objetos pueden girar de tal manera que sean *superponibles* con sus imágenes especulares pero otros objetos *no son superponibles* con sus imágenes especulares. Una pelota de tenis sin marcar es superponible sobre su imagen especular, pero una mano izquierda no es superponible con su imagen especular (mano derecha).

Considere la caja de cartón cúbica abierta por arriba representada en la Figura 24.7(a). Hay muchas formas hipotéticas en las que la caja se puede superponer sobre su imagen especular. Ahora imagine que se coloca una pegatina distintiva en una esquina de un lado de la caja (*véase* la Figura 24.7b). En este caso no hay forma de que la caja y su imagen especular sean superponibles; son claramente diferentes. Esto es equivalente a decir que no hay forma de ponerse un guante de la mano izquierda en la mano derecha (no está permitido volverlo del revés).

Las dos estructuras del $[Co(en)_3]^{3+}$ dibujadas en la Figura 24.8 están relacionadas entre sí como lo están un objeto y su imagen en el espejo. Además las dos estructuras *no* son *superponibles*, como una mano izquierda y una derecha. Las dos estructuras representan dos iones complejos diferentes; son isómeros.

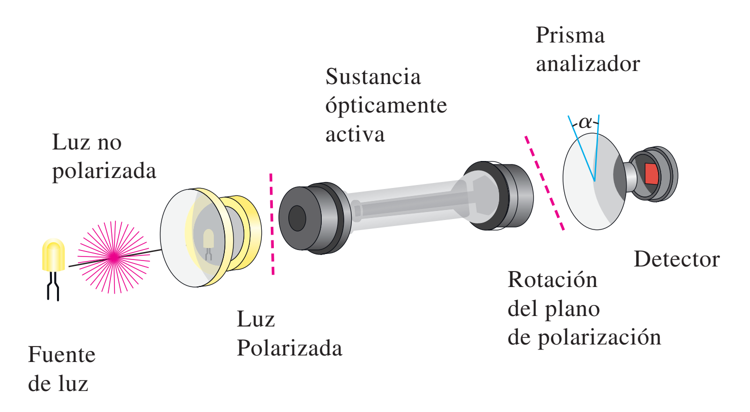
Las estructuras cuyas imágenes especulares no son superponibles se llaman **enantiómeros** y se dice que son **quirales**. (Las estructuras que son superponibles se llaman *aquirales*.) Si bien otros tipos de isómeros pueden diferir apreciablemente en sus propiedades físicas y químicas, los enantiómeros tienen propiedades idénticas excepto en algunas

◀ Los prefijos *dextro* y *levo* proceden de las palabras en latín *dexter*, derecho y *levo*, izquierdo.



▲ FIGURA 24.8
Isómeros ópticos
Las dos estructuras son imágenes especulares no superponibles. Como una mano derecha y una mano izquierda, una estructura no puede superponerse sobre la otra.

situaciones especiales. Estas situaciones implican fenómenos que están directamente relacionados con la quiralidad, a nivel molecular; un ejemplo es la *actividad óptica,* descrita en la Figura 24.9.



▲ FIGURA 24.9
Actividad óptica
La luz de una fuente ordinaria consta en ondas electromagnéticas que vibran en todos los planos; no está polarizada. Esta luz pasa a través de un polarizador, un material que suprime todas las ondas excepto las que vibran en un plano determinado. A continuación el plano de polarización de la luz polarizada transmitida cambia al atravesar una sustancia ópticamente activa. El ángulo α en que ha girado el plano de polarización se obtiene mediante la rotación de un analizador (un segundo polarizador) hasta conseguir que toda la luz polarizada sea absorbida.

◀ La rotación del plano de polarización de la luz es una propiedad física. La actividad química o la falta de ella, no es una propiedad física. Si embargo, tanto las propiedades físicas como las químicas dependen de la existencia de un centro de asimetría.

► Un proceso basado en la quiralidad sería la selección del máximo número de pares de guantes en un cajón con guantes de la misma talla, 90 de la mano derecha y 10 para la mano izquierda.

Las interacciones entre un haz de luz polarizada y los electrones en un enantiómero hacen que gire el plano de polarización de la luz. Un enantiómero gira el plano de la luz polarizada hacia la derecha (en el sentido de las agujas del reloj) y se dice que es *dextrógiro* (designado por + o *d*). El otro enantiómero gira el plano de la luz polarizada en la misma medida pero hacia la izquierda (en sentido contrario a las agujas del reloj). Se dice que es *levógiro* (− o *l*). Debido a su capacidad para girar el plano de polarización de la luz, se dice que los enantiómeros son *ópticamente activos* y se nombran como **isómeros ópticos**.

Cuando se sintetiza un complejo ópticamente activo, se obtiene una mezcla de los dos isómeros ópticos (enantiómeros), como los dos isómeros $[Co(en)_3]^{3+}$ en la Figura 24.8. La rotación óptica de un isómero anula exactamente la otra. La mezcla, llamada *mezcla racémica* no produce rotación neta del plano de polarización de la luz. La separación de los isómeros *d* y *l* de una mezcla racémica se llama *resolución.* Esta separación puede producirse a veces, mediante reacciones químicas controladas por la quiralidad, comportándose los dos enantiómeros de forma diferente. Muchos fenómenos de los seres vivos, como la eficacia de un medicamento, la actividad de un enzima y la capacidad de un microorganismo para favorecer una reacción, implican quiralidad. Volveremos a tratar la quiralidad en los Capítulos 26, 27 y 28.

24.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se sabe si una molécula es superponible con su imagen especular?

El ion complejo $[CrBr_2(H_2O)_2(NH_3)_2]^+$ tiene cinco isómeros; uno de ellos se muestra a continuación, con su imagen especular. Para comprobar si la imagen especular es superponible con el original, imagine la imagen especular de (H_2O—Cr—NH_3) girando 180° alrededor del eje vertical de manera que los dos ligandos Br^- están en la misma posición que en la molécula original. Vemos que los ligandos NH_3 y H_2O que están en el mismo plano que los dos Br^-, cuando se comparan con la molécula original, se encuentran en posiciones invertidas. Por tanto la molécula y su imagen especular no son superponibles. La molécula puede ser opticamente activa.

Espejo

Rotado 180°

Isomería y teoría de Werner

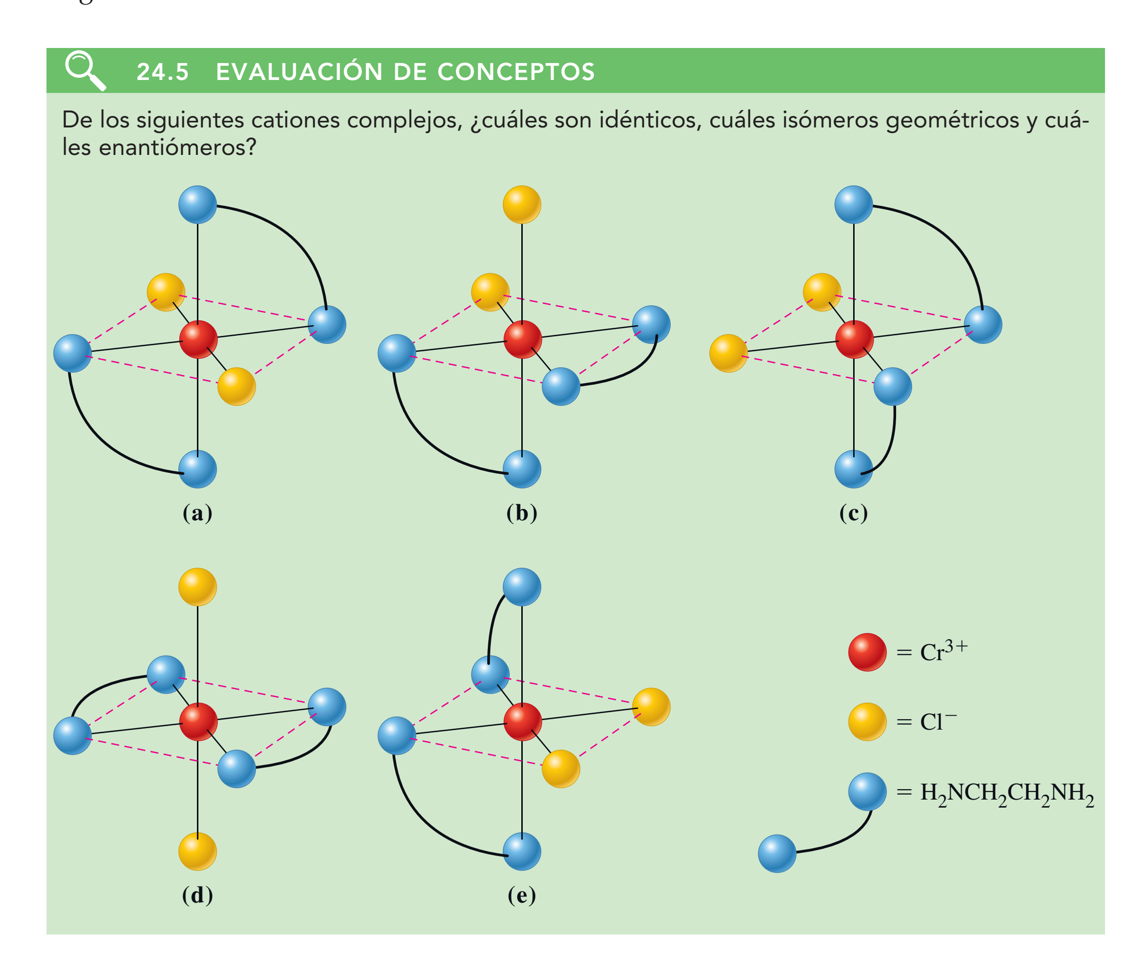
El estudio de la isomería jugó un papel fundamental en el desarrollo de la teoría de la química de la coordinación de Werner. Werner propuso que los complejos con número de coordinación 6 tenían una estructura octaédrica, pero también se propusieron otras posibilidades. Por ejemplo, la Figura 24.10 muestra una estructura hexagonal hipotética para el compuesto $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$. Sin embargo esta estructura hexagonal requeriría la existencia de *tres* isómeros pero no se encontró nunca el tercer isómero; los dos únicos isómeros son los mostrados en la Figura 24.6. Una evidencia adicional directa se encontró con el descubrimiento de la isomería óptica en el ion tris(etilendiamina)cobalto(III) (*véase* la Figura 24.8). Ni la estructura hexagonal ni las estructuras alternativas pueden

▲ FIGURA 24.10
Estructuras hipotéticas para el ion $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$
Si el ion complejo tiene esta estructura hexagonal debería tener *tres* isómeros diferentes, pero solamente existen dos isómeros: *cis* y *trans*.

justificar esta isomería, pero sí la estructura octaédrica, como hemos podido comprobar. Werner tuvo éxito incluso al preparar un complejo octaédrico ópticamente activo con ligandos únicamente inorgánicos para evitar las objeciones a que la actividad óptica del ion tris(etilendiamina)cobalto(III) se debía a sus átomos de carbono y no a su estructura geométrica.

24.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

De los siguientes cationes complejos, ¿cuáles son idénticos, cuáles isómeros geométricos y cuáles enantiómeros?



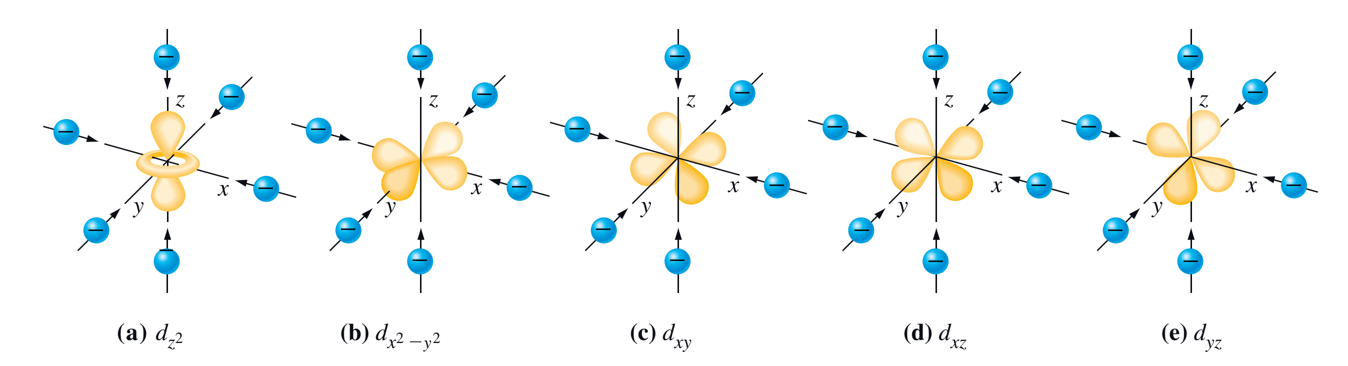
24.5 El enlace en los iones complejos. Teoría del campo cristalino

Las teorías del enlace químico que encontramos tan útiles en los primeros capítulos no son de mucha ayuda para explicar los colores característicos y las propiedades magnéticas de los iones complejos. En los iones metálicos de transición, necesitamos centrar nuestra atención en cómo se ven afectados los electrones de los orbitales *d* de un ion metálico cuando está formando un complejo. Una teoría que proporciona este enfoque y da una explicación a estas propiedades es la teoría del campo cristalino.

En la **teoría del campo cristalino** consideramos el enlace de un ion complejo como una atracción electrostática entre el núcleo del ion metálico central con carga positiva y los electrones de los ligandos. También se producen repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones del ion central. En particular, la teoría del campo cristalino se centra en las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones *d* del ion central.

◀ La modificación de la teoría del campo cristalino que tiene en cuenta factores como el enlace covalente parcial metal–ligando, se denomina *teoría del campo ligando*. Con frecuencia este término se utiliza tanto para la teoría del campo cristalino puramente electrostático como para sus modificaciones.

Primero, recuerde los orbitales *d* mostrados en la Figura 8.30: los cinco orbitales tienen la misma energía en un átomo o ion aislado, pero *se diferencian* en sus orientaciones espaciales. Uno de ellos, d_{z^2} está dirigido a lo largo del eje z, y otro, $d_{x^2-y^2}$, tiene los lóbulos en la dirección de los ejes x e y. Los tres restantes tienen los lóbulos extendidos en las

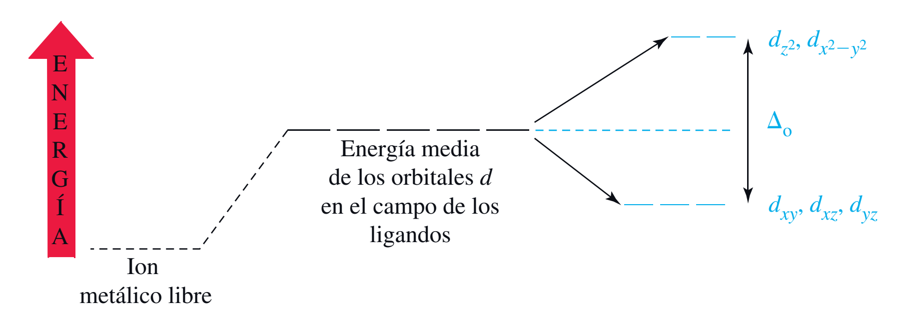


▲ FIGURA 24.11
Aproximación de seis aniones a un ion metálico para formar un ion complejo con estructura octaédrica
Los ligandos, aniones en este caso, se aproximan al ion metálico central a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*. La repulsión máxima se produce con los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ y sus energías aumentan. Las repulsiones con los otros orbitales *d* no son tan grandes. Se produce una diferencia de energía entre los dos grupos de orbitales *d*.

regiones entre los ejes perpendiculares *x*, *y*, *z*. En presencia de los ligandos, debido a las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones *d*, los niveles de energía de los orbitales *d* del ion metálico central aumentan. Sin embargo, como veremos enseguida, no todos aumentan en la misma medida.

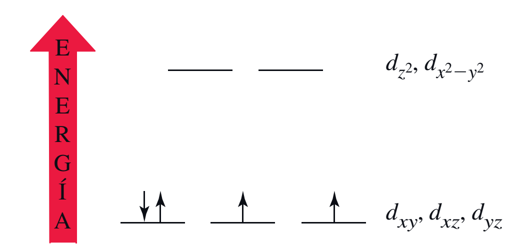
En la Figura 24.11 se representan seis aniones (ligandos) que se aproximan a un ion metálico central a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*. Esta dirección de aproximación conduce a un complejo octaédrico. Las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones de los orbitales *d* se refuerzan en la dirección de la aproximación frontal de los ligandos con los orbitales d_{z^2} (*véase* la Figura 24.11a) y $d_{x^2-y^2}$ (*véase* la Figura 24.11b). Estos dos orbitales, en presencia de los ligandos, tienen una energía mayor que la energía media de los orbitales *d* de un ion metálico central en el campo ligando. Para los otros tres orbitales, (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, *véase* la Figura 24.11c-e), los ligandos se aproximan entre los lóbulos de los orbitales y hay una ganancia de estabilidad respecto a la aproximación frontal; la energía de estos orbitales es menor que la energía media de los orbitales *d*. La diferencia de energía entre los dos grupos de orbitales *d* se denomina *desplazamiento del campo cristalino* y se representa por el símbolo Δ_o, donde el subíndice indica que el desplazamiento del campo cristalino mostrado en la Figura 24.12 es para un complejo octaédrico.

La desaparición de la degeneración de los orbitales *d* por el campo cristalino tiene importantes consecuencias en las configuraciones electrónicas de los iones de los metales de transición que tienen entre 4 y 7 electrones *d*. Considere el ion metálico de transición Cr^{2+} con una configuración d^4. Si asignamos los cuatro orbitales *d* a los orbitales de energía más baja, los primeros tres electrones van a los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} de acuerdo con la regla de Hund (*véase* la Página 339), pero ¿qué pasa con el cuarto electrón? Según el



▲ FIGURA 24.12
Desdoblamiento de los niveles de energía *d* en la formación de un ion complejo octaédrico
Los niveles de energía de los orbitales *d* del ion central libre aumentan en presencia de los ligandos con respecto al nivel medio que se muestra, pero los cinco niveles se desdoblan en dos grupos.

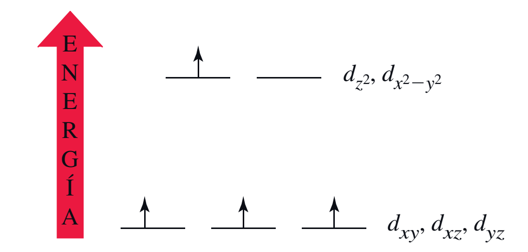
método aufbau (*véase* la página 340) el cuarto electrón debe emparejarse con uno de los tres electrones que ya se encuentran en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}.



RECUERDE

que las configuraciones $d^2_{xy}d^1_{xz}d^1_{yz}$, $d^1_{xy}d^2_{xz}d^1_{yz}$ y $d^1_{xy}d^1_{xz}d^2_{yz}$ tienen la misma energía y son indistinguibles. Por tanto, los electrones emparejados en el diagrama de la izquierda pueden colocarse en cualquiera de los tres orbitales *d* de menor energía.

La colocación del cuarto electrón en el nivel más bajo aporta una estabilidad extra (energía más baja) al complejo, pero parte de esta estabilidad se pierde porque se necesita energía, denominada **energía de apareamiento** (*P*) para obligar al electrón a colocarse en un orbital ya ocupado por otro electrón. Otra alternativa sería asignar el electrón al orbital $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2}, evitando la energía de apareamiento.



La colocación del cuarto electrón en el nivel superior requiere energía y se compensa la estabilidad extra que se adquiere al colocar los tres primeros electrones en el nivel más bajo. Emparejar o no emparejar, esa es la cuestión.

Tanto si el cuarto electrón se sitúa en el nivel más bajo y se empareja, como si se sitúa en el nivel más alto con el mismo espín que los tres primeros electrones, depende de la magnitud de Δ_o. Si Δ_o es mayor que la energía de apareamiento *P*, se obtiene mayor estabilidad si el cuarto electrón se empareja con uno de los del nivel más bajo. Si Δ_o es menor que la energía de apareamiento, se obtiene mayor estabilidad manteniendo los electrones desapareados. Así, para los complejos octaédricos de cromo(III) hay dos posibilidades para el número de electrones desapareados. En un caso hay cuatro electrones desapareados cuando $\Delta_o < P$; esta situación corresponde al número máximo de electrones desapareados y se indica como situación de **espín alto**. Los ligandos como el H_2O y el F^- producen solamente un pequeño desplazamiento de campo cristalino, conduciendo a complejos de espín alto; se dice que son *ligandos de campo débil.* Por ejemplo, el $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ es un complejo de campo débil. En el otro caso, cuando $\Delta_o > P$, hay dos electrones desapareados; esto corresponde al número mínimo de electrones desapareados y se indica como situación de **espín bajo**. Los ligandos como el NH_3 y el CN^- producen un desplazamiento de campo cristalino grande, conduciendo a complejos de espín bajo; se dice que son *ligandos de campo fuerte.* El $[Cr(CN)_6]^{4-}$ es un complejo de campo fuerte.

◀ Existen estas dos posibilidades para los iones complejos porque el desplazamiento del campo cristalino y las energías de apareamiento tienen valores pequeños y comparables. Al considerar las configuraciones electrónicas de los átomos se observa que el espaciado entre los niveles de energía es mucho mayor que la energía de apareamiento.

Los distintos ligandos pueden clasificarse en función de su capacidad para producir un desplazamiento de los niveles de energía *d.* Esta clasificación se conoce como **serie espectroquímica**.

Campo fuerte

(Δ_o grande)

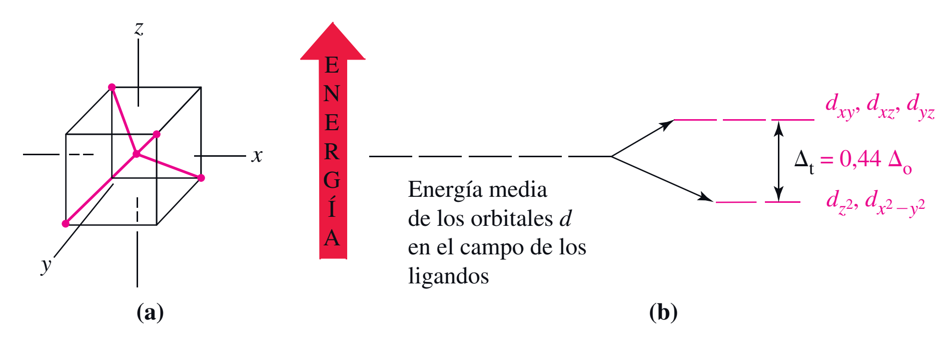
$CN^- > NO_2^- >$ en $>$ py $\approx NH_3 > EDTA^{4-} > SCN^- > H_2O >$

$ONO^- > ox^{2-} > OH^- > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-$

(Δ_o pequeño)

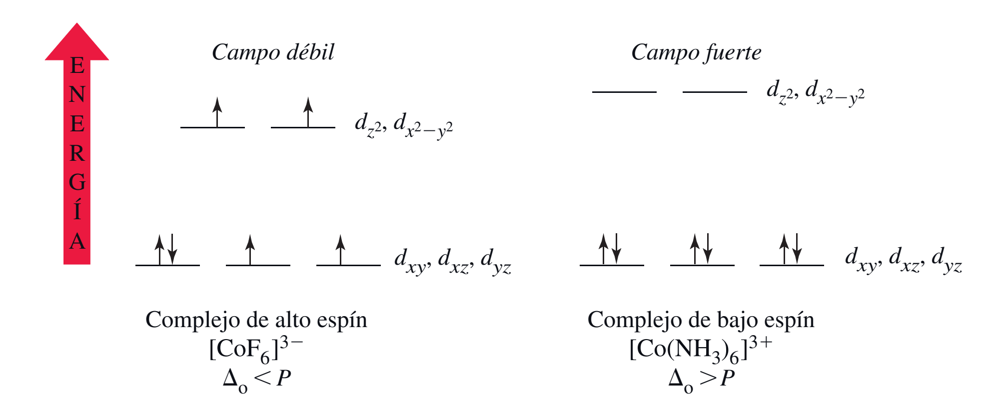
El color rojo indica el átomo dador. *Campo débil*

Para resumir, considere los dos complejos de Co(III): $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. El ion F^- es un ligando de campo débil mientras que el NH_3 es un ligando de campo fuerte. Como



▲ FIGURA 24.13
Desdoblamiento del campo cristalino en un ion complejo tetraédrico
(a) La posiciones de unión de los ligandos a un ion metálico conducen a la formación de un ion complejo tetraédrico. **(b)** La interferencia con los orbitales *d* dirigidos a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*, no es tan grande como con los que se encuentran entre los ejes (*véase* la Figura 24.11). Como consecuencia de esto, el modelo de desdoblamiento del campo cristalino es el inverso del correspondiente a un complejo octaédrico. Δ_t indica la separación de energía en un complejo tetraédrico.

el desdoblamiento de campo cristalino para el NH_3 es mayor que la energía de apareamiento para el Co^{3+}, tenemos las siguientes situaciones:



Hasta ahora hemos considerado los complejos octaédricos. En la formación de iones complejos con otras estructuras geométricas, los ligandos se aproximan desde diferentes posiciones y producen diferentes modelos de desdoblamientos del nivel de energía *d*. La Figura 24.13 muestra el modelo para los complejos tetraédricos y la Figura 24.14 para los complejos plano-cuadrados. Cuando comparamos complejos hipotéticos de diferentes estructuras con las mismas combinaciones de ligandos, iones metálicos y distancias ligando-metal, se encuentra que la mayor separación de energía de los niveles *d* corresponde al complejo plano-cuadrado, y la menor, al complejo tetraédrico. Como el desplazamiento tetraédrico es pequeño, casi todos los complejos tetraédricos son de alto espín.

24.3 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Los dos grupos de orbitales se desdoblan igualmente respecto a la energía media de los orbitales *d*?

La respuesta es no. La razón es que la energía total debe ser constante. Si consideramos un ion d^{10} como el Zn^{2+} en un campo octaédrico, la desestabilización debida a los cuatro electrones en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} debe compensarse con la estabilización ganada por los seis electrones en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Esto requiere que

$$(6 \times \text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) + (4 \times \text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) = 0$$

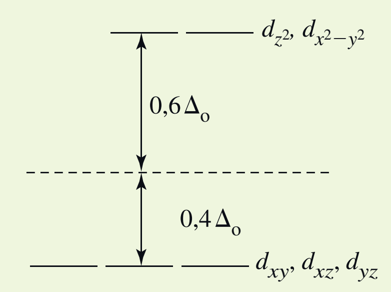
Es decir, la energía ganada es igual a la energía perdida. Además, la diferencia de energía entre los orbitales es

$$(\text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) - (\text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) = \Delta_0$$

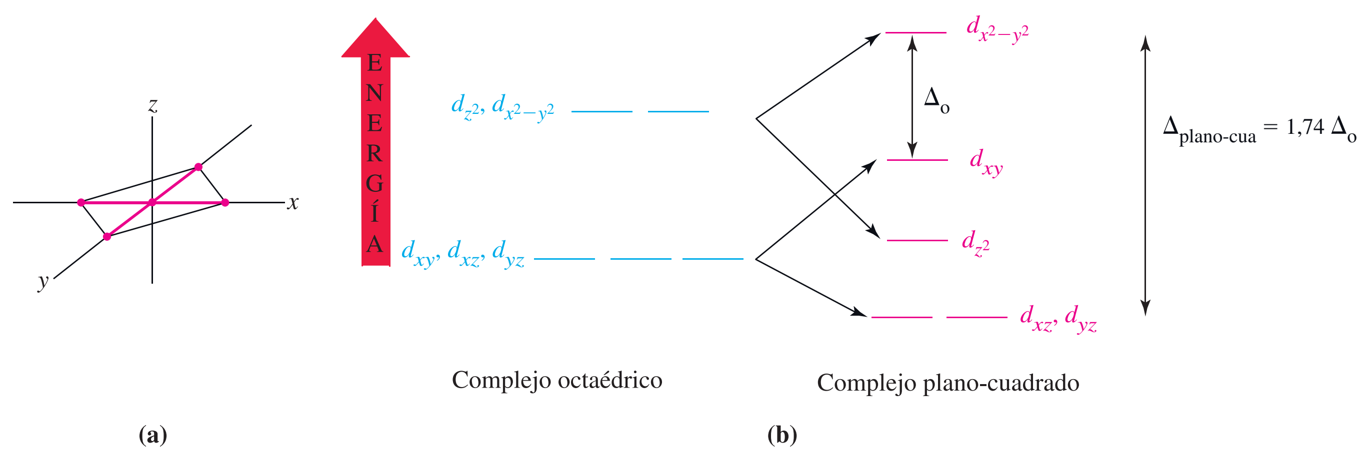
Para satisfacer estas dos relaciones, es necesario que

$$\text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} = -0{,}4\Delta_0$$
$$\text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2} = 0{,}6\Delta_0$$

El desdoblamiento es el siguiente.



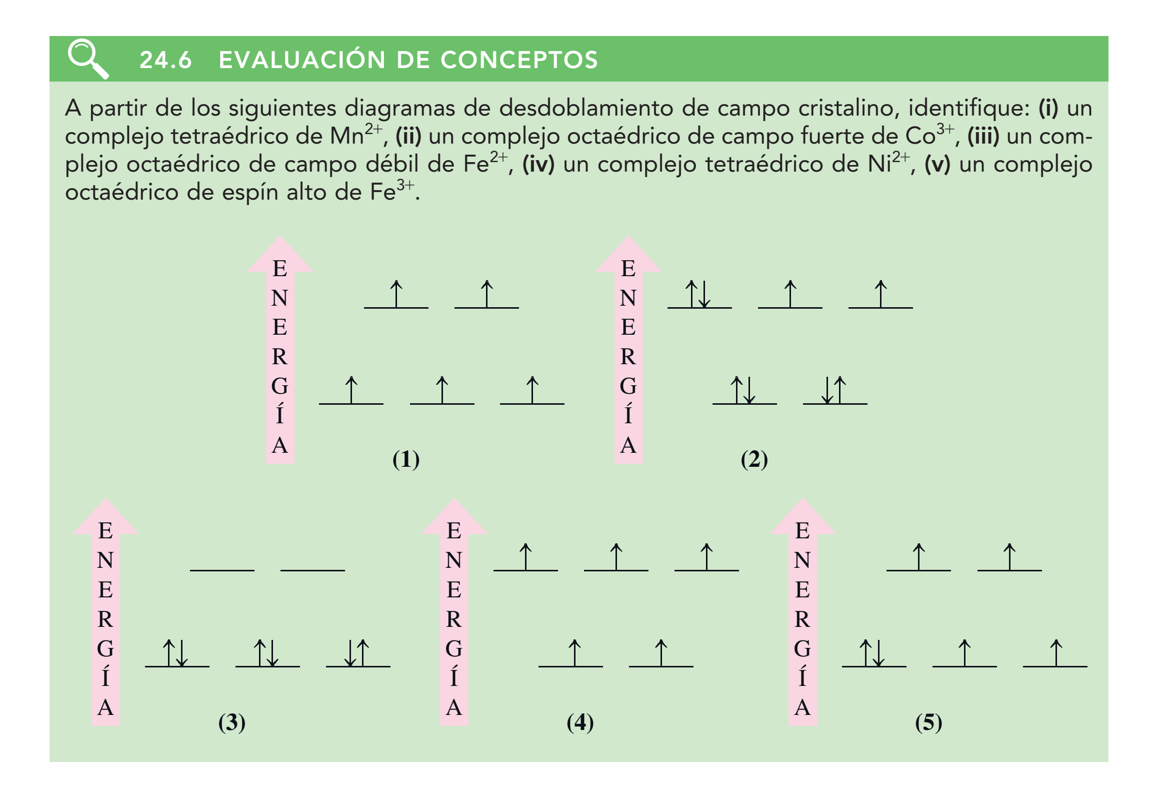
El desdoblamiento de los dos grupos de orbitales respecto a la energía media de los orbitales *d*, no es el mismo.



▲ FIGURA 24.14
Comparación del desdoblamiento del campo cristalino en un complejo plano-cuadrado y en uno octaédrico
(a) Las posiciones de unión de los ligandos a un ion metálico conducen a la formación de un complejo plano-cuadrado. **(b)** El desdoblamiento del nivel de energía *d* en un complejo plano-cuadrado puede relacionarse con el del complejo octaédrico. Como no hay ligandos a lo largo del eje *z* en un complejo plano-cuadrado, deberíamos esperar que la repulsión entre los ligandos y los electrones d_{z^2} sea mucho menor que en un complejo octaédrico. El nivel de energía d_{z^2} es considerablemente más bajo que el del complejo octaédrico. De forma semejante, los niveles de energía de los orbitales d_{xz} y d_{yz} son ligeramente más bajos porque los electrones en estos orbitales están concentrados en planos perpendiculares al del complejo plano-cuadrado. La energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ aumenta, debido a que los ejes *x* e *y* representan la dirección de aproximación de cuatro ligandos al ion central. La energía del orbital d_{xy} también aumenta porque este orbital de encuentra en el plano de los ligandos en el complejo plano-cuadrado. La diferencia de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ en un complejo plano-cuadrado es la misma que en un complejo octaédrico porque estos orbitales están afectados de la misma manera por las repulsiones de los ligandos en ambos complejos. La diferencia de energía máxima entre los orbitales *d* en un complejo plano-cuadrado es $\Delta_{\text{plano cua}} = 1{,}74\ \Delta_o$.

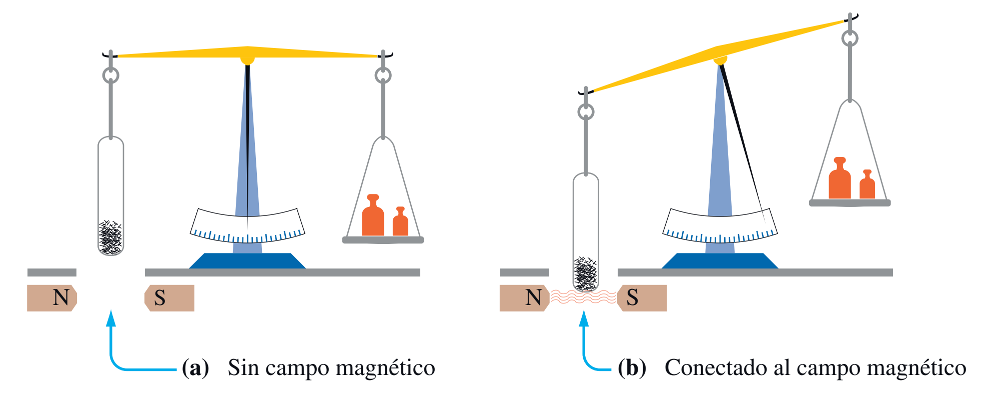
24.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

A partir de los siguientes diagramas de desdoblamiento de campo cristalino, identifique: **(i)** un complejo tetraédrico de Mn^{2+}, **(ii)** un complejo octaédrico de campo fuerte de Co^{3+}, **(iii)** un complejo octaédrico de campo débil de Fe^{2+}, **(iv)** un complejo tetraédrico de Ni^{2+}, **(v)** un complejo octaédrico de espín alto de Fe^{3+}.



24.6 Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación y teoría del campo cristalino

El paramagnetismo de la molécula diatómica de oxígeno se ilustró de forma espectacular en el Capítulo 10 (*véase* la Figura 10.3 página 401) mediante la interacción de oxígeno líquido con los polos de un imán potente. El origen del paramagnetismo es la existencia de electrones desapareados en la molécula. Los compuestos de coordinación de los metales de transición muestran varios grados de paramagnetismo y también pueden ser diamagnéticos. Una sustancia paramagnética es atraída y una sustancia diamagnética es repelida por un campo magnético. Una forma directa de medir las propiedades magnéticas es pesar una sustancia «dentro» y «fuera» de un campo magnético, como se ilustra en la Figura 24.15. La masa de la sustancia es la misma independientemente de sus pro-



▲ FIGURA 24.15
Ilustración del paramagnetismo
(a) Se pesa una muestra en ausencia de un campo magnético. **(b)** Cuando se conecta el campo, se altera la situación de equilibrio. La muestra aumenta de peso debido a que ahora está sometida a dos fuerzas atractivas: la fuerza de la gravedad *y* la fuerza de interacción entre el campo magnético externo y los electrones desapareados.

piedades magnéticas. Sin embargo, si la sustancia es diamagnética, es ligeramente repelida por un campo magnético y *pesa* menos dentro del campo. Si la sustancia es paramagnética, *pesa* más dentro del campo.

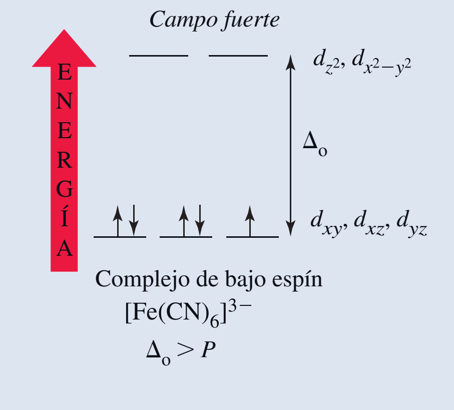
La variación del peso de una sustancia en el campo magnético depende del número de electrones desapareados. En la sección anterior, vimos que un complejo d^n de alto espín tiene más electrones desapareados que un complejo d^n de bajo espín. Por tanto, la medida de la variación de peso del complejo en un campo magnético nos permite determinar si un complejo es de espín alto o bajo. Las propiedades magnéticas de un complejo dependen de la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino. Los ligandos de campo fuerte tienden a formar complejos de bajo espín, débilmente paramagnéticos, o incluso diamagnéticos. Los ligandos de campo débil tienden a formar complejos de alto espín y fuertemente paramagnéticos. Los resultados de la medida de las propiedades paramagnéticas de los compuestos de coordinación pueden interpretarse a partir de la teoría del campo cristalino, como se demostra en los Ejemplos 24.4 y 24.5.

EJEMPLO 24.4 Utilización de la serie espectroquímica en la predicción de propiedades magnéticas

¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo octaédrico $[Fe(CN)_6]^{3-}$?

Planteamiento

Los complejos con ligandos de campo fuerte, es decir, ligandos con una posición alta en la serie electroquímica, se espera que sean de bajo espín.



Resolución

El átomo de Fe tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^64s^2$. El ion Fe^{3+} tiene la configuración $[Ar]3d^5$. El CN^- es un ligando de campo fuerte. Como la separación de energía de los niveles *d* del ion metálico producida por este ligando es grande, es de esperar que todos los electrones se encuentren en el nivel de energía más bajo. Habría solamente un electrón desapareado.

Conclusión

Cuando los ligandos se encuentran en los extremos de la serie electroquímica, es más fácil determinar si el complejo es de espín alto o bajo. Ocasionalmente, el desdoblamiento del campo cristalino es comparable a la energía de apareamiento. En estos casos, los cambios en la presión o temperatura pueden causar un cruce de bajo espín a alto espín. Este fenómeno se denomina *cruce de espín*. Un complejo que muestra cruce de espín es el tris(2-picolinamina)hierro(II).

Tris(2-picolilamina)hierro(II)

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo octaédrico $[MnF_6]^{2-}$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$? ¿Espera encontrar más, menos o el mismo número de electrones desapareados que en el complejo octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$?

EJEMPLO 24.5 Utilización de la teoría del campo cristalino en la predicción de la estructura de un complejo a partir de sus propiedades magnéticas

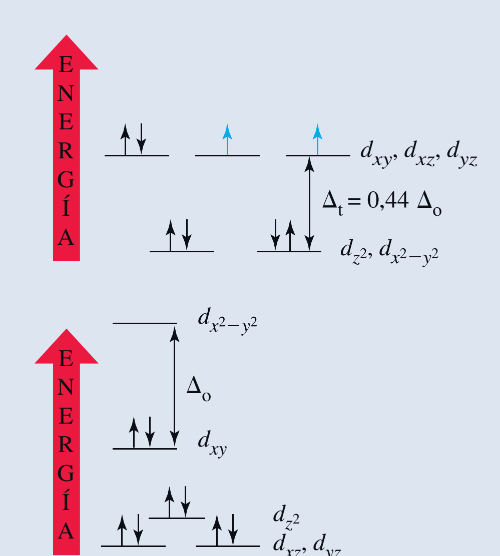
Se encuentra que el ion complejo $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético. Utilice los conceptos de la teoría del campo cristalino para hacer predicciones sobre su probable estructura.

Planteamiento

Podemos eliminar la estructura octaédrica porque el número de coordinación es 4 (no 6). La elección está entre tetraédrica y plano-cuadrada. Comparamos los diagramas de desdoblamiento del campo cristalino para cada uno de ellos.

Resolución

La configuración electrónica del Ni es $[Ar]3d^84s^2$ y del Ni(II) es $[Ar]3d^8$. Como el ion complejo es diamagnético, todos los electrones 3*d* deben estar apareados. Vamos a ver cómo se podrían distribuir estos electrones 3*d* si la estructura fuera tetraédrica (*véase* la Figura 24.13). Se podrían colocar cuatro electrones (todos apareados) en los dos niveles *d* más bajos. Entonces se podrían distribuir los cuatro electrones restantes entre los tres niveles más altos de orbitales *d*. Dos de los electrones estarían desapareados, y el ion complejo sería paramagnético.



Como la estructura tetraédrica sería paramagnética, concluimos que la estructura del ion diamagnético $[Ni(CN)_4]^{2-}$ debe ser plano-cuadrada. Vamos a demostrar también que ésta es una conclusión razonable sobre la base del diagrama de niveles de energía de los orbitales *d* para un complejo plano-cuadrado (*véase* la Figura 24.14). Primero se llenan los tres orbitales de energía más baja con electrones (seis), y después se supone que la separación de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ es suficientemente grande para que los dos últimos electrones permanezcan apareados en el orbital d_{xy}. Esto corresponde a un ion complejo diamagnético.

Conclusión

Para decidir entre las dos posibles geometrías necesitamos conocer las propiedades magnéticas del complejo. Aunque el ion $[NiCl_4]^{2-}$ es paramagnético y tetraédrico, los ligandos de campo más fuerte en el ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$ aumentan la separación de energía de los orbitales *d* haciendo que la geometría plano-cuadrada sea más estable. (La teoría RPECV predice que la geometría tetraédrica es más estable.)

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ion complejo $[Co(CN)_4]^{2-}$ es paramagnético con tres electrones desapareados. Utilice los conceptos de la teoría del campo cristalino para hacer predicciones sobre su estructura probable.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Debe esperar que el $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ sea diamagnético o paramagnético? ¿Puede utilizar esta información sobre las propiedades magnéticas del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ para ayudarle a establecer si la estructura de este ion es tetraédrica o plano-cuadrada? Justifique su respuesta.

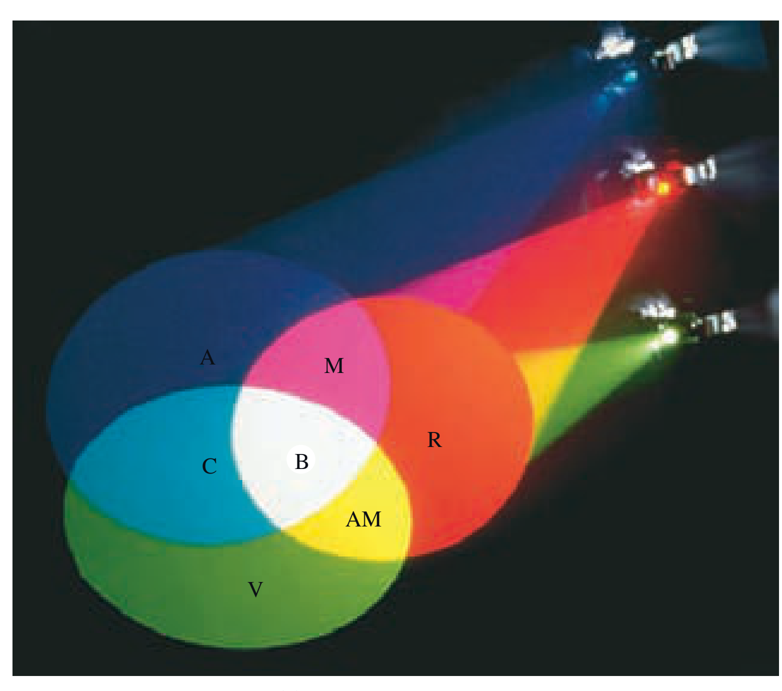
24.7 El color y los colores de los complejos

Para ayudarnos a comprender la naturaleza del color, vamos a considerar las dos situaciones de mezclas de colores que se muestran en la Figura 24.16. La Figura 24.16(a) representa la *mezcla aditiva*. Es el tipo de mezcla de color que se produce cuando se superponen manchas de luz coloreadas. Por otra parte, la Figura 24.16(b), representa la *mezcla sustractiva*. Es el tipo de mezcla de color que se produce cuando se mezclan pigmentos de pintura o disoluciones coloreadas.

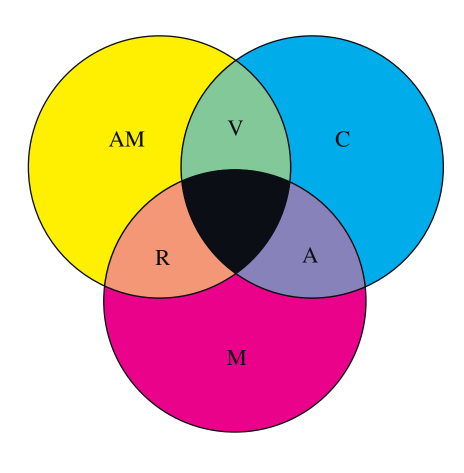
Colores primarios, secundarios y complementarios

Para la mezcla aditiva de haces de luz en la Figura 24.16(a) definimos los **colores primarios** como tres colores que combinados producen luz blanca (B). En la figura, se han elegido el *rojo* (R), *verde* (V) y *azul* (A), y podemos representar la suma como R + V + A = B. Los **colores secundarios** son los que se producen por combinación de dos colores primarios. La Figura 24.16(a) indica que los colores secundarios son *amarillo* (AM = R + V), *cian* (C = V + A), y *magenta* (M = A + R).

▶ La mezcla aditiva de colores se utiliza en los monitores en color y pantallas de televisión en color. La mezcla sustractiva de color se ha utilizado para todas las fotografías y dibujos de este texto.



(a) Mezcla activa de color



(b) Mezcla sustractiva de color

▲ FIGURA 24.16
La mezcla de colores
(a) La mezcla aditiva de tres haces de luz coloreada: rojo (R), verde (V) y azul (A). Los colores secundarios, amarillo (AM), cian (C) y magenta (M), se producen en regiones en las que solapan dos de los haces. El solapamiento de los tres haces produce luz blanca (B).
(b) La mezcla sustractiva de tres pigmentos con los colores primarios magenta (M), amarillo (AM) y cian (C). Aquí, los colores secundarios, rojo (R), verde (V) y azul (A), se forman cuando se mezclan dos de los colores primarios. Una mezcla de los tres colores primarios produce un color marrón oscuro a negro.
Cuando se imprime a cuatro colores, como en este libro, y con impresoras de color en sistemas de computadora, las tintas básicas utilizadas son magenta, amarillo, cian y negro. En las fotografías y dibujos de este libro, puntos muy pequeños de estos cuatro colores básicos impresos por separado y en varias combinaciones, producen las imágenes coloreadas que usted ve. (Con una lupa, puede ver puntos individuales de color.)

Cada color secundario es un **color complementario** de uno de los colores primarios. De nuevo, en la Figura 24.16(a), el *cian* (C) es el color complementario del rojo (R); el magenta (M) del verde (V); y el amarillo (AM) del azul (A). La Figura 24.16(a) muestra que cuando se mezclan un color primario y su color complementario, el resultado es luz blanca. Podemos verlo de la forma siguiente: como el cian, por ejemplo, es a su vez la combinación de dos de los colores primarios, verde y azul (AT = V + A), la combinación de cian y rojo (AT + R) es la misma que la combinación de los tres colores primarios: V + A + R = B.

◀ El color cian es un azul parecido al turquesa. El color magenta es un color entre malva y púrpura. (N. del T.)

En la mezcla sustractiva de color, algunas de las longitudes de onda de la luz blanca son eliminadas por absorción, y la luz reflejada (por ejemplo desde una superficie pintada o tejido coloreado) o luz transmitida (como se ve a través de un cristal o una disolución) es deficiente en algunas longitudes de onda. La luz reflejada o transmitida es coloreada. En la mezcla sustractiva de color (*véase* la Figura 24.16b), también hay colores primarios, secundarios y complementarios. En este caso los colores *magenta* (M), *amarillo* (AM), y *cian* (C) son los colores primarios; y *verde* (V), *azul* (A) y *rojo* (R) los colores secundarios. Si un material absorbe los tres colores primarios, no queda prácticamente luz para ser reflejada o transmitida y el material se muestra negro o casi negro. Si un material absorbe un color, primario o secundario, la luz reflejada o transmitida es el color complementario. Así, un suéter magenta tiene este color porque el tinte que contiene absorbe mucho la luz verde y refleja luz magenta, el complementario del verde. Una disolución de un colorante alimentario rojo tiene este color porque el colorante absorbe luz cian y transmite rojo.

Disoluciones coloreadas

Ahora vamos a dirigir nuestra atención, de forma particular, a las disoluciones coloreadas. Las disoluciones coloreadas contienen especies que pueden absorber fotones de luz visible y utilizan la energía de estos fotones para excitar los electrones de estas especies a niveles de energía más altos. Las energías de los fotones deben coincidir con las diferencias de energía con las que los electrones deben ser excitados. Como las energías de los fotones están relacionadas con las frecuencias (y longitudes de onda) de la luz (recuerde la ecuación de Planck: $E = h\nu$), solo algunas longitudes de onda son absorbidas cuando la luz blanca pasa a través de la disolución. La luz emergente, al perder algunas longitudes de onda, ya no es blanca, es coloreada.

Los iones que tienen (1) una configuración electrónica de gas noble, (2) la capa más externa con 18 electrones, o (3) la configuración de «18 + 2» (18 electrones en la capa $n - 1$ y dos en la n o capa más externa), no tienen transiciones electrónicas en el intervalo de energía correspondiente a la luz visible. La luz blanca pasa a través de estas disoluciones sin que se produzca ninguna absorción; estos iones son incoloros en disolución. Son ejemplos los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos, los iones haluro, Zn^{2+}, Al^{3+} y Bi^{3+}.

Amarillo
Blanco
Azul
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
Azul
Azul

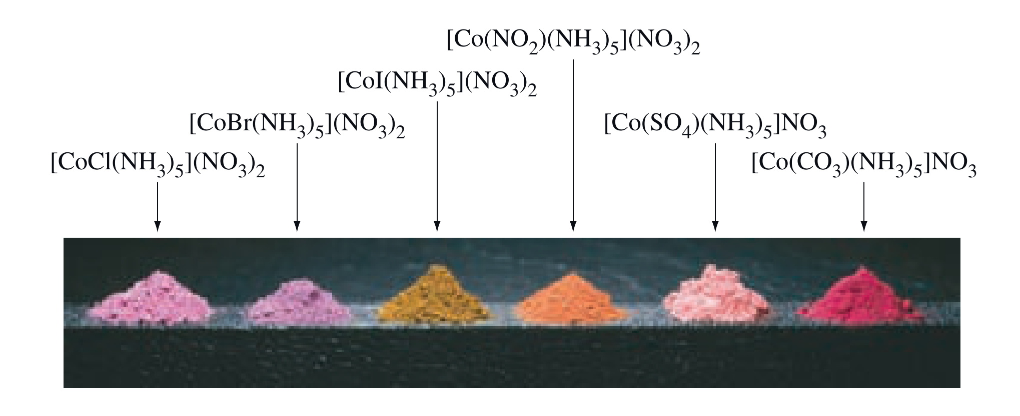
Amarillo
Blanco
Azul
$[CuCl_4]^{2-}$
Amarillo
Amarillo

▲ FIGURA 24.17
Absorción y transmisión de la luz
El ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ absorbe en la región amarilla del espectro y transmite luz azul. El ion $[CuCl_4]^{2-}$ absorbe en la región azul del espectro y transmite luz amarilla.

El desdoblamiento del campo cristalino de los niveles de energía *d* produce diferencias de energía Δ, que justifican los colores de los iones complejos. La excitación de un electrón desde un nivel *d* más bajo a otro más alto procede de la absorción de longitudes de onda de las componentes de la luz blanca; la luz transmitida es coloreada. El resultado de la sustracción de un color de la luz blanca, es la obtención del color complementario. Una disolución que contiene $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ absorbe con más intensidad en la región del amarillo del espectro (alrededor de 580 nm). Las longitudes de onda de la luz transmitida se combinan para producir el color *azul*. Así, las disoluciones acuosas de compuestos de cobre(II) normalmente tienen un color azul característico. En presencia de concentraciones altas de Cl^-, el cobre (II) forma el ion complejo $[CuCl_4]^{2-}$. Esta especie absorbe con mucha intensidad en la región azul del espectro. La luz transmitida, y por tanto el color de la disolución, es *amarilla*. En la Figura 24.17 se representa la absorción de luz por estas disoluciones. En la Tabla 24.5 se dan los colores de algunos iones complejos de cromo. En la Figura 24.18 se muestran los colores de seis compuestos de coordinación de cobalto(III)

TABLA 24.5 Compuestos de coordinación de Cr^{3+} y sus complejos

Isómero	Color
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Violeta
$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$	Verde azulado
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Amarillo
$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$	Púrpura



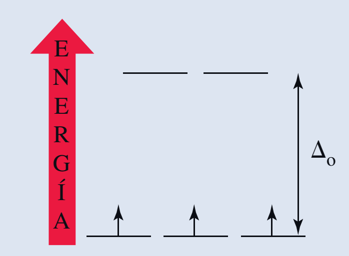
▶ FIGURA 24.18
Efecto de los ligandos sobre el color de los compuestos de coordinación
Todos estos compuestos constan de un ion complejo de cobalto de coordinación seis en combinación con iones nitrato. En todos los casos, el ion complejo tiene cinco moléculas de NH_3 y otro grupo como ligandos.

EJEMPLO 24.6 Relación entre los colores de los complejos y la serie espectroquímica

En la Tabla 24.5 se indica el color violeta para el $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, y amarillo para el $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Justifique esta diferencia de color.

Planteamiento

Ambos complejos de cromo(III) son octaédricos y la configuración electrónica del Cr^{3+} es $[Ar]3d^3$. A partir de estos datos podemos construir el diagrama de niveles de energía que se muestra a continuación. Los tres electrones desapareados se encuentran en los tres orbitales *d* de energía más baja. Cuando se absorbe un fotón de luz, un electrón pasa desde el nivel de energía más bajo a un orbital *d* de mayor energía. La cantidad de energía necesaria para esta transición depende de la separación de niveles de energía, Δ_o.



Resolución

De acuerdo con la serie espectroquímica, el NH_3 produce un desdoblamiento del nivel de energía *d* mayor que el H_2O. Se podría esperar que el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ absorba luz de una longitud de onda *más corta* (mayor energía) que el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Así, el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ absorbe en la región violeta del espectro, y la luz transmitida es *amarilla*. El $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe en la región amarilla del espectro, entonces la luz transmitida es *violeta*.

Conclusión

Si medimos la longitud de onda del fotón absorbido, λ, podemos calcular el desdoblamiento de energía, $\Delta_o = hc/\lambda$. Los ligandos de campo más fuerte aumentan la magnitud de Δ_o; por tanto, las longitudes de onda más cortas de luz se absorben y las más largas se transmiten.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El color del $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es rosa, mientras que el del $[CoCl_4]^{2-}$ tetraédrico es azul. Justifique esta diferencia de color.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Uno de los siguientes sólidos tiene color amarillo y el otro, verde: $Fe(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$; $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$. Indique cuál es el amarillo y cuál el verde. Justifique su razonamiento.

24.8 Algunos aspectos de los equilibrios de los iones complejos

En el Capítulo 18 vimos que la formación de iones complejos puede tener un gran efecto sobre la solubilidad de las sustancias, como la capacidad del NH_3(aq) para disolver grandes cantidades de AgCl(s). Para calcular la solubilidad del AgCl(s) en NH_3(aq) fue necesario utilizar la constante de formación, K_f del $[Ag(NH_3)_2]^+$. Las Ecuaciones 24.1 y 24.2 ilustran cómo se calculan las constantes de formación en el Capítulo 18, con el $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ como ejemplo.

$$Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq) \qquad \textbf{(24.1)}$$

$$K_f = \frac{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = 4{,}1 \times 10^8 \qquad \textbf{(24.2)}$$

De hecho, los cationes en disolución acuosa existen fundamentalmente en forma *hidratada.* Es decir, el Zn^{2+}(aq) es en realidad $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Como resultado, cuando las moléculas de NH_3 se unen al Zn^{2+} para formar un ion complejo ammin, no entran en una esfera de coordinación vacía. Las moléculas de NH_3 deben desplazar a las moléculas de H_2O, y esto se lleva a cabo en etapas. La reacción

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+} + H_2O \qquad \textbf{(24.3)}$$

para la que

$$K_1 = \frac{[[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_4]^{2+}][NH_3]} = 3{,}9 \times 10^2 \qquad \textbf{(24.4)}$$

es seguida por

$$[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O \qquad \textbf{(24.5)}$$

para la cual,

$$K_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}][NH_3]} = 2{,}1 \times 10^2 \qquad \textbf{(24.6)}$$

y así sucesivamente.

El valor de K_1 en la Ecuación (24.4) se suele designar como β_1 y se denomina constante de formación del ion complejo $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$ La formación de $[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ se representa por la *suma* de las Ecuaciones (24.3) y (24.5),

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + 2\,H_2O \qquad \textbf{(24.7)}$$

y la constante de formación β_2 a su vez, viene dada por el *producto* de las Ecuaciones (24.4) y (24.6).

$$\beta_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_4]^{2+}][NH_3]^2} = K_1 \times K_2 = 8{,}2 \times 10^4 \qquad \textbf{(24.8)}$$

Para el siguiente ion en la serie, $[Zn(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$. Para el último término, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$ y este producto de términos era lo que llamábamos constante de formación en la Sección 18.8 y que se encuentra como K_f en la Tabla 18.2. En la Tabla 24.6 se presentan otras constantes de formación de las etapas.

El alto valor numérico de K_1 para la Reacción (24.3) indica que el Zn^{2+} tiene mayor afinidad por el NH_3 (una base de Lewis más fuerte) que por el H_2O. Las moléculas de NH_3 desplazan a las de H_2O incluso si el número de moléculas de NH_3 presentes en la disolución acuosa es más pequeño que el número de moléculas de H_2O, como ocurre en el NH_3(aq) diluido. La disminución regular de los sucesivos valores de K en los procesos de desplazamiento, al menos para los desplazamientos que implican moléculas neutras como ligandos, es debida en parte a factores estadísticos. Una molécula de NH_3 tiene mayor probabilidad de sustituir a una molécula de H_2O en el $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, donde cada posición de coordinación está ocupada por H_2O, que en el $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$ donde una de las posiciones ya está ocupada por NH_3. Además, una vez que el grado de sustitución del NH_3 por el H_2O ha sido grande, aumenta la posibilidad de sustitución de las moléculas de H_2O en lugar de NH_3, produciéndose la reacción inversa; de nuevo esto tiende a reducir el valor de K. Si hay irregularidades en los sucesivos valores de K, con frecuencia es debido a un cambio en la estructura del ion complejo en algún punto de la serie de las reacciones de desplazamiento.

RECUERDE

que hay una relación entre el producto de constantes de equilibrio y la suma de valores de $\Delta G°$. Por tanto cuando un valor global de $\Delta G°$ se utiliza para evaluar K_n

$$\begin{aligned}\Delta G°\,(\text{global}) &= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \cdots \\ &= -RT\ln K_1 - RT\ln K_2 - RT\ln K_3 - \cdots \\ &= -RT\ln(K_1 \times K_2 \times K_3 \cdots) \\ &= -RT\ln \beta_n = -RT\ln K_f\end{aligned}$$

TABLA 24.6 Constantes de formación (estabilidad) de varios iones complejos

Ion metálico[a]	Ligando	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (or K_f)[b]
Ag^+	NH_3	$2{,}0 \times 10^3$	$7{,}9 \times 10^3$					$1{,}6 \times 10^7$
Zn^{2+}	NH_3	$3{,}9 \times 10^2$	$2{,}1 \times 10^2$	$1{,}0 \times 10^2$	$5{,}0 \times 10^1$			$4{,}1 \times 10^8$
Cu^{2+}	NH_3	$1{,}9 \times 10^4$	$3{,}9 \times 10^3$	$1{,}0 \times 10^3$	$1{,}5 \times 10^2$			$1{,}1 \times 10^{13}$
Ni^{2+}	NH_3	$6{,}3 \times 10^2$	$1{,}7 \times 10^2$	$5{,}4 \times 10^1$	$1{,}5 \times 10^1$	5,6	1,1	$5{,}3 \times 10^8$
Cu^{2+}	en	$5{,}2 \times 10^{10}$	$2{,}0 \times 10^9$					$1{,}0 \times 10^{20}$
Ni^{2+}	en	$3{,}3 \times 10^7$	$1{,}9 \times 10^6$	$1{,}8 \times 10^4$				$1{,}1 \times 10^{18}$
Ni^{2+}	EDTA	$4{,}2 \times 10^{18}$						$4{,}2 \times 10^{18}$

[a] En muchas tablas de la bibliografía química los datos de las constantes de formación se presentan como logaritmos, es decir, log K_1, log K_2, … y log β_n.
[b] El valor de β_n que se incluye es para el número mostrado de etapas, es decir, para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $\beta_2 = K_f = K_1 \times K_2$, para $[Ni(en)_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_f = K_1 \times K_2 \times K_3$ y para $[Ni(EDTA)]^{2-}$, $\beta_1 = K_f = K_1$.

Si en un proceso de sustitución el ligando es polidentado, desplaza tantas moléculas de H_2O como posiciones de unión. Así, la etilendiamina (en) desplaza a las moléculas de H_2O en el $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, dos cada vez, en tres etapas. La primera etapa es

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_1(\beta_1) = 3{,}3 \times 10^7 \qquad \textbf{(24.9)}$$

En la Tabla 24.6 se puede observar que los iones complejos con ligandos polidentados tienen constantes de formación mucho mayores que las de los ligandos monodentados. Por ejemplo, K_f (es decir, β_3) para el $[Ni(en)_3]^{2+}$ es $1{,}1 \times 10^{18}$, mientras que K_f (es decir, β_6) para el $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es $5{,}3 \times 10^8$. La estabilidad adicional de los quelatos sobre los complejos con ligandos monodentados se conoce como **efecto de quelación (o quelato).** En parte, podemos atribuir este efecto al aumento de entropía asociada con la quelación. En el desplazamiento de H_2O por moléculas de NH_3, la variación de entropía es pequeña [dos partículas en cada lado de una Ecuación como (24.3)]. Una molécula de etilendiamina, por un lado, desplaza *dos* moléculas de H_2O [dos partículas a la izquierda y tres a la derecha de la Ecuación (24.9)]. El valor positivo mayor de $\Delta S°$ para el desplazamiento por etilendiamina significa un valor más negativo de $\Delta G°$ y un valor mayor de K.

24.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El catión Cr(III) en disolución acuosa puede formar complejos con etilendiamina y $EDTA^{4-}$ con número de coordinación 6. ¿Qué complejo espera que sea el más estable si todas las moléculas de agua están sustituidas en el ion de Cr^{3+} (aq) de coordinación 6?

24.9 Reacciones ácido-base de los iones complejos

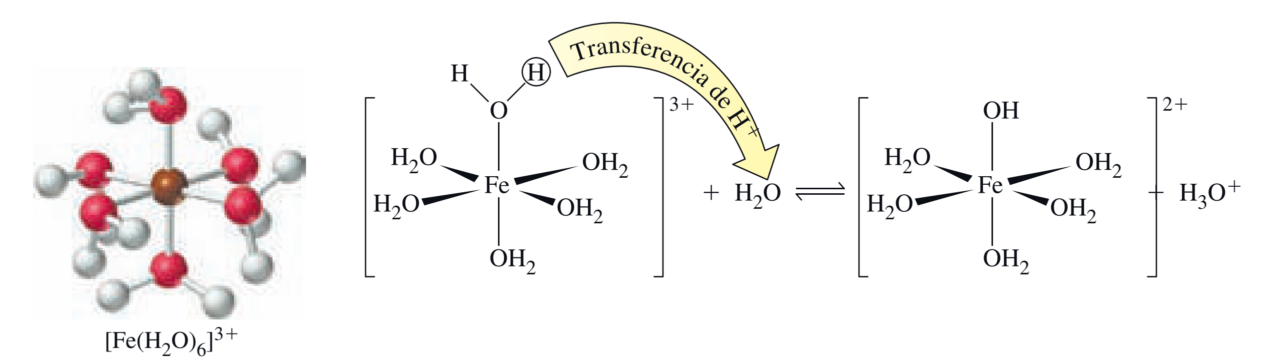
Hemos descrito la formación de iones complejos en función de ácidos y bases de Lewis. Los iones complejos también pueden presentar propiedades ácido-base en el sentido de Brønsted-Lowry, es decir, pueden actuar como dadores o aceptores de protones. La Figura 24.19 representa la disociación del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$como un ácido. En el ion hexaacuohierro(III), un protón de una molécula *ligando* de agua se transfiere a una molécula de agua *disolvente*. El ligando H_2O se convierte en OH^-.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \quad K_{a_1} = 9 \times 10^{-4} \qquad \textbf{(24.10)}$$

La segunda disociación es

$$[FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+ \quad K_{a_2} = 5 \times 10^{-4} \qquad \textbf{(24.11)}$$

A partir de estos valores de K_a vemos que el Fe^{3+}(aq) es bastante ácido (comparado por ejemplo con el ácido acético, con $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Para impedir la disociación (hidrólisis) del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, necesitamos mantener un pH bajo por adición de ácidos tales como HNO_3 o $HClO_4$. El ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es de color violeta, pero las disoluciones acuosas de Fe^{3+}(aq) generalmente son amarillas debido a la presencia de iones complejos hidroxo.



▲ FIGURA 24.19
Disociación del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

Los iones Cr^{3+} y Al^{3+} se comportan de forma similar al Fe^{3+}, excepto que con ellos la formación del ion complejo hidroxo puede continuar hasta formarse los aniones complejos. Los compuestos $Cr(OH)_3$ y $Al(OH)_3$ como hemos observado previamente, son solubles en disoluciones alcalinas así como en disoluciones ácidas; son anfóteros.

En cuanto a la fuerza como ácidos de los iones complejos acuo, el factor crítico es la razón carga-radio del ion metálico central. Así el ion Fe^{3+}, pequeño con carga alta, atrae a los electrones de un enlace O—H en una molécula ligando de agua con más fuerza que el Fe^{2+}. Por tanto el $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es un ácido más fuerte ($K_{a_1} = 9 \times 10^{-4}$) que el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ($K_{a_1} = 1 \times 10^{-7}$).

24.10 Consideraciones cinéticas

Cuando añadimos NH_3(aq) a una disolución que contiene Cu^{2+}, vemos un cambio de color, de azul pálido a azul muy oscuro. La reacción implica moléculas de NH_3 desplazando a moléculas de H_2O como ligandos.

$$\underset{\text{(azul pálido)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{(azul muy oscuro)}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + 4\,H_2O$$

Esta reacción se produce muy rápidamente, tan rápidamente como puedan juntarse los reactivos. La adición de HCl(aq) a una disolución acuosa de Cu^{2+} produce un cambio de color inmediato de azul pálido a verde, o incluso amarillo si el HCl(aq) está suficientemente concentrado.

$$\underset{\text{(azul pálido)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,Cl^- \longrightarrow \underset{\text{(amarillo)}}{[CuCl_4]^{2-}} + 4\,H_2O$$

► Los términos *lábil* e *inerte* no están relacionados con las estabilidades termodinámicas de los iones complejos o con las constantes de equilibrio para las reacciones de sustitución de los ligandos. Los términos son *cinéticos*, y se refieren a las velocidades a las que se intercambian los ligandos.

Los iones complejos en los que los ligandos pueden intercambiarse rápidamente se dice que son **lábiles**. Los iones $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ y $[CuCl_4]^{2-}$ son todos lábiles (*véase* la Figura 24.20).

En disoluciones recientemente preparadas de $CrCl_3$(aq) el ion *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ produce un color verde, pero que gradualmente se vuelve violeta (*véase* la Figura 24.21). Este cambio de color procede del intercambio muy lento de ligandos H_2O por Cl^-. Un ion complejo que intercambia los ligandos lentamente se dice que son *no lábiles*, o **inertes**. En general, los iones complejos de la primera serie de transición, excepto los de Cr(III) y Co(III), son cinéticamente lábiles. Los de la segunda y tercera serie de transición son en general cinéticamente inertes. Que un ion complejo sea lábil o inerte influye en la facilidad para estudiarlo. Los iones inertes son más fáciles de obtener y caracterizar, y esto puede explicar por qué los primeros estudios de iones complejos se basaron en el Cr(III) y el Co(III).

▲ FIGURA 24.21
Iones complejos inertes
El sólido verde $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ proporciona la disolución acuosa verde de la izquierda. El color es debido al ion *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Un intercambio lento de los ligandos H_2O por Cl^- conduce a una disolución violeta del ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ en uno o dos días (derecha).

▲ FIGURA 24.20
Iones complejos lábiles
El intercambio de ligandos en la esfera de coordinación del Cu^{2+} tiene lugar muy rápidamente. La disolución del extremo izquierda se ha formado disolviendo $CuSO_4$ en HCl(aq) concentrado. Su color amarillo es debido al ion $[CuCl_4]^{2-}$. Al añadir una pequeña cantidad de agua, la mezcla de los iones $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ y $[CuCl_4]^{2-}$ proporciona un color amarillo verdoso. Cuando se disuelve en agua $CuSO_4$, se forma una disolución azul clara del ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Las moléculas de NH_3 desplazan fácilmente a las moléculas de H_2O como ligandos y proporcionan un color azul oscuro del ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (en el extremo derecha).

24.11 Aplicaciones de la química de coordinación

Las aplicaciones de la química de coordinación son numerosas y variadas. Se pueden encontrar en un amplio campo, desde la química analítica hasta la bioquímica. En esta sección, unos ejemplos breves nos dan idea de esta diversidad.

Cisplatino: una droga contra el cáncer

La quimioterapia es un tratamiento utilizado en algunos tipos de cáncer. El tratamiento utiliza fármacos anticancerígenos para destruir las células cancerosas. Uno de estos fármacos es el cisplatino que se utiliza habitualmente para tratar los cánceres testicular, de vejiga, pulmón, esófago, estómago y ovario.

El cisplatino fue sintetizado por primera vez en 1845 por el doctor italiano Michel Peyrone, pero su estructura fue descubierta por Werner en 1893, casi cincuenta años después. La actividad anticancerígena del cisplatino se descubrió en la década de los 60 por Barrett Rosenberg, un profesor de química de la Universidad del Estado de Michigan. Rosenberg no solo descubrió la actividad anticancerígena del cisplatino sino que también fue el primero en informar que el isómero *trans* (transplatino) era ineficaz en el tratamiento.

Cl, Cl, Pt, NH_3, NH_3

cis-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
(cisplatino)

Cl, H_3N, Pt, NH_3, Cl

trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
(transplatino)

Antes de examinar la actividad anticancerígena del cisplatino, vamos a considerar primero su síntesis. Un método para obtener cisplatino comienza con $K_2[PtCl_4]$ que se convierte en $K_2[PtI_4]$ por tratamiento con una disolución acuosa de KI:

$$K_2[PtCl_4] + KI \longrightarrow K_2[PtI_4] + 4\,KCl$$

En la siguiente etapa, se añade NH_3 formándose un compuesto amarillo, *cis*-$[PtI_2(NH_3)_2]$. La formación de *cis*-$[PtI_2(NH_3)_2]$ es una etapa clave que se produce en dos etapas.

$$K_2[PtI_4] + NH_3 \longrightarrow [K]^+[PtI_3(NH_3)]^- + KI$$

$$[K]^+[PtI_3(NH_3)]^- + NH_3 \longrightarrow cis\text{-}[PtI_2(NH_3)_2] + KI$$

Podría parecer extraño que se obtenga solo un isómero (el isómero *cis*). Una forma de racionalizar por qué sucede esto es considerar los ligandos en $[Pt(NH_3)I_3]^-$ en función de sus tendencias a dirigir los ligandos entrantes en posición *trans*. Estudios empíricos indican que el NH_3 es un director *trans* más débil que el I^- y por tanto, la segunda molécula de NH_3 está dirigida preferentemente a una posición *trans* respecto al I^-, más que respecto al NH_3. Como se indica en la nota al margen, el Cl^- es un director *trans* más débil que el I^-. Así, el tratamiento de $K_2[PtCl_4]$ con NH_3 dará el isómero *cis* de $Pt(NH_3)_2Cl_2$, de campo más bajo. En consecuencia, la conversión de $K_2[PtCl_4]$ a $K_2[PtI_4]$ es una etapa importante en la síntesis.

◀ Se ha encontrado empíricamente que algunos ligandos tienen mayor tendencia que otros a dirigir un ligando entrante hacia una posición *trans*. Se ha encontrado que para los ligandos monodentados el orden de esta tendencia, desde los que orientan *trans* más intensamente a menos es CN^-, $CO > NO_2^-$, $I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^- > H_2O$

Las etapas restantes en la obtención de cisplatino son las siguientes. Cuando se trata *cis*-$[PtI_2(NH_3)_2]$ con $AgNO_3$, precipita AgI insoluble y queda una disolución de *cis*-$[Pt(OH_2)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Finalmente, al añadir KCl se forma un precipitado amarillo de *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.

Vamos a considerar las características fundamentales de la actividad anticancerígena del cisplatino. El cisplatino entra en las células cancerígenas por difusión. Una vez dentro de la célula, uno de los iones cloruro del cisplatino es sustituido por una molécula de agua.

$$cis\text{-}[PtCl_2(NH_3)_2] + H_2O \longrightarrow [PtCl(H_2O)(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Cisplatino

La actividad anticancerígena del cisplatino está asociada con el enlace del $[Pt(NH_3)_2(Cl)(H_2O)]^+$ a la molécula de ADN (discutiremos la molécula de ADN con más detalle en el Capítulo 28). Cuando el $[Pt(NH_3)_2(Cl)(H_2O)]^+$ se une a la molécula de ADN, se producen deformaciones en la molécula de ADN y si estas deformaciones no son reparadas por las proteínas, conduce finalmente a la muerte de la célula.

Puede parecer sorprendente que los isómeros *cis* y *trans* del $Pt(NH_3)_2Cl_2$ muestren una diferencia tan grande en la actividad anticancerígena, dadas sus similitudes estructurales. En realidad, el isómero *trans* (transplatino) es más reactivo y potencialmente más potente que el cisplatino pero su mayor reactividad le conduce finalmente a menor actividad anticancerígena. Debido a su mayor reactividad, el transplatino puede sufrir muchas reacciones laterales antes de alcanzar su objetivo; por tanto el transplatino es menos efectivo contra las células cancerosas.

El descubrimiento de la actividad anticancerígena del cisplatino fue trascendental. Hasta la fecha, se han investigado miles de compuestos que contienen platino como potenciales agentes quimioterápicos. Las ventas anuales de fármacos anticancerígenos con platino en todo el mundo son actualmente más de 2000 millones de dólares.

Hidratos

Cuando un compuesto cristaliza en una disolución acuosa de sus iones, los cristales obtenidos se suelen encontrar hidratados. Como se describió en el Capítulo 3, un hidrato es una sustancia que tiene un cierto número de moléculas de agua que se indican en su fórmula. En algunos casos las moléculas de agua son ligandos enlazados directamente al ion metálico. El compuesto de coordinación $[Co(H_2O)_6](ClO_4)_2$ se puede representar como el hexahidrato, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. En el hidrato $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, hay cuatro moléculas de H_2O asociadas con cobre en el ion complejo $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ y la quinta está unida al anión SO_4^{2-} a través de un enlace de hidrógeno. Otra posibilidad para la formación del hidrato es que las moléculas de agua puedan incorporarse en posiciones definidas en el cristal sólido pero no asociadas con ningún catión o anión particular, como en el $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Esto se llama *agua de red*. Por último, parte del agua puede estar coordinada a un ion y otra parte puede ser agua de red, como parece ser el caso de los alumbres, como el $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.

Estabilización de los estados de oxidación

El potencial estándar de electrodo para la reducción de Co(III) a Co(II) es

$$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq) \quad E° = +1{,}82\ V$$

Este valor grande y positivo indica que el $Co^{3+}(aq)$ es un agente oxidante fuerte, suficientemente fuerte como para oxidar el agua a $O_2(g)$.

$$4\,Co^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Co^{2+}(aq) + 4\,H^+(aq) + O_2(g) \quad E°_{cel} = +0{,}59\ V \qquad \textbf{(24.12)}$$

Sin embargo, uno de los iones complejos caracterizados en este capítulo ha sido el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Este ion es estable en disolución acuosa, aunque contiene cobalto en el estado de oxidación +3. La reacción (24.12) no se produce si la concentración de Co^{3+} es suficientemente baja, y $[Co^{3+}]$ se mantiene muy baja debido a la gran estabilidad del ion complejo.

$$Co^{3+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) \qquad \beta_6 = K_f = 4{,}5 \times 10^{33}$$

De hecho, la concentración de Co^{3+} libre es tan baja que para la semirreacción

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$E°$ es solamente +0,10 V. Como consecuencia, no solamente es estable el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sino que el $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ es fácilmente oxidado al complejo de Co(III).

La capacidad de ceder pares de electrones (bases de Lewis fuertes) para estabilizar estados de oxidación altos, como ocurre con el NH_3 en los complejos de Co(III) y con el O^{2-} en los complejos de Mn(VII) (p.e. el MnO_4^-) proporciona un medio de mantener algunos estados de oxidación que, de otra forma, podrían ser difíciles o imposibles de mantener.

Fotografía. Revelado de una película fotográfica

Una película fotográfica en blanco y negro es una emulsión de un haluro de plata finamente dividido (normalmente AgBr) cubriendo una cinta polimérica, una celulosa modificada. En la etapa de la *exposición,* la película es expuesta a la luz y algunos de los minúsculos gránulos de AgBr(s) absorben fotones. Los fotones provocan la oxidación de Br^- a Br y la reducción de Ag^+ a Ag. Los átomos de Ag y Br permanecen en la red cristalina de AgBr(s) como «defectos», y su número depende de la intensidad de la luz absorbida, cuanto más brillante es la luz, más átomos de Ag. Como el número real de átomos de Ag que se produce en la exposición no es grande, la plata es invisible al ojo. Sin embargo, el modelo de distribución de los átomos de Ag crea una imagen *latente* del objeto fotografiado. Para obtener una imagen visible, la película debe ser revelada.

En la etapa de *revelado* la película expuesta se introduce en una disolución de un agente reductor suave como la hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$. Se produce una reacción de oxidación-reducción en la que los iones Ag^+ se reducen a Ag y la hidroquinona se oxida. La acción del revelador es que la reducción de Ag^+ a Ag se produzca justamente en esos gránulos de AgBr(s) que contienen átomos de Ag de la imagen latente. Como resultado, el número de átomos de Ag en la película aumenta mucho y la imagen latente se hace visible. Las zonas brillantes del objeto fotografiado aparecen como zonas oscuras en la imagen fotográfica. En este momento, la película es un *negativo* fotográfico. Sin embargo, este negativo no puede exponerse a la luz porque la reducción de Ag^+ a Ag todavía podría ocurrir en los gránulos de AgBr(s) no expuestos previamente. Hay que fijar el negativo.

La etapa de *fijado* requiere que la plata metálica negra del negativo permanezca en la película y el AgBr(s) sin exponer sea eliminado. Un fijador habitual es una disolución acuosa de tiosulfato de sodio (conocido también como hiposulfito de sodio o simplemente, hipo). Como el ion complejo $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ tiene una constante de formación grande, la siguiente reacción se produce por completo: el AgBr(s) se disuelve.

$$AgBr(s) + 2\,S_2O_3{}^{2-}(aq) \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq) \qquad \textbf{(24.13)}$$

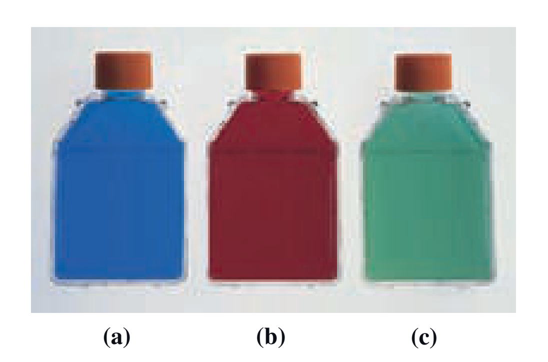
Una vez que se ha fijado el negativo, se utiliza para obtener la imagen *positiva*, la fotografía final. Esto se hace proyectando luz a través del negativo sobre un papel fotográfico. Las zonas oscuras del negativo transmiten poca luz al papel fotográfico y aparece la luz cuando el papel es revelado y fijado. Por el contrario, las zonas del negativo con luz aparecerán oscuras en la impresión final. De esta forma, las zonas con luz y oscuras en la impresión final, son las mismas que en el objeto fotografiado.

Análisis cualitativo

En la discusión sobre el análisis cualitativo de cationes en la Sección 18.9, página 805, se mostró cómo se separa el precipitado del grupo 1, AgCl(s), $PbCl_2$(s) o Hg_2Cl_2(s), aprovechando el ion complejo estable formado por Ag^+(aq) y NH_3(aq).

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El esquema del análisis cualitativo contiene abundantes ejemplos de formación de iones complejos. Por ejemplo, en un paso del proceso de separación del grupo 3 de cationes, se necesita hacer una prueba para el Co^{2+}. En presencia del ion SCN^-, el Co^{2+} forma el tiocianato azul, un ion complejo, $[Co(SCN)_4]^{2-}$(*véase* la Figura 24.22a). Sin embargo, hay un problema si hay presente en la disolución una pequeña cantidad de Fe^{3+}, incluso únicamente trazas. El Fe^{3+} reacciona con SCN^- para formar $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$, un ion complejo de color muy intenso, rojo sangre (*véase* la Figura 24.22b). Afortunadamente, esta complicación se puede resolver tratando la disolución que contiene Co^{2+} y Fe^{3+} con un exceso de F^-. El Fe^{3+} se convierte en un complejo muy estable, amarillo pálido, $[FeF_6]^{3-}$. El ion complejo $[CoF_4]^{2-}$ no se forma porque es mucho menos estable que el $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Como resultado el $[Co(SCN)_4]^{2-}$(aq) se detecta por el color verde azulado de la disolución (*véase* la Figura 24.22c).



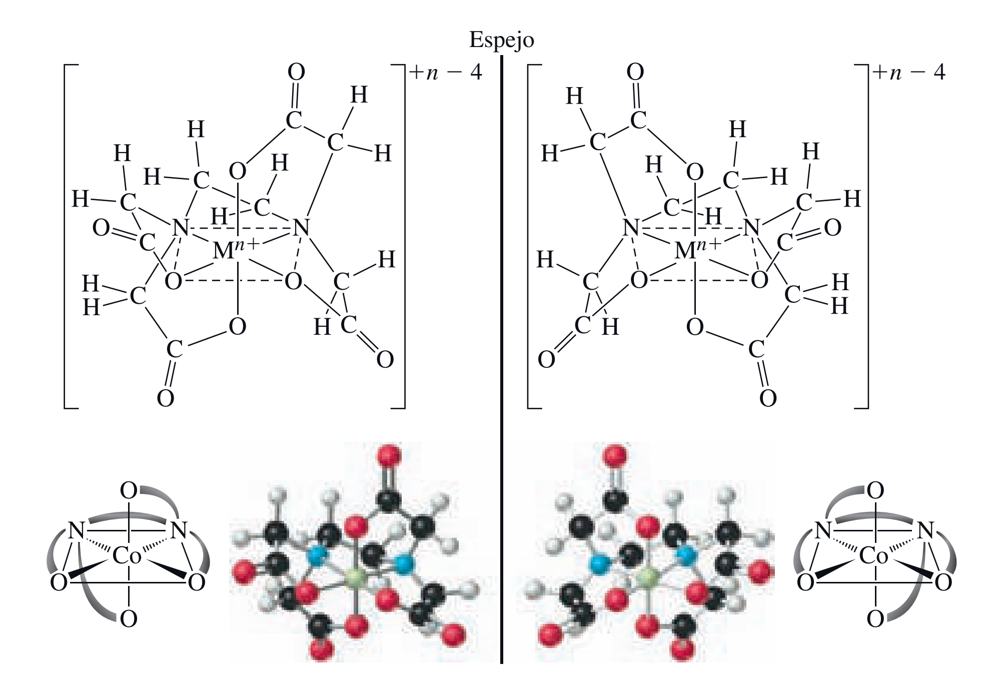
▶ FIGURA 24.22
Pruebas cualitativas para el Co^{2+} y el Fe^{3+}
(a) El ion complejo $[Co(SCN)_4]^{2-}$. **(b)** El ion complejo $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$. **(c)** Mezcla de los iones $[FeF_6]^{3-}$ y $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

Separación de iones metálicos

Los iones metálicos pueden actuar como catalizadores no intencionados, favoreciendo reacciones químicas no deseadas en un proceso de fabricación, o pueden alterar las propiedades del material que se fabrica. Así, en muchos procesos industriales es imprescindible eliminar las impurezas minerales del agua. Con frecuencia estas impurezas, como el Cu^{2+} están presentes solo en trazas, y la precipitación de los iones metálicos solo es factible si K_{sp} del precipitado tiene un valor muy pequeño. Una alternativa es tratar el agua con un agente quelante. Esto reduce las concentraciones de catión libre hasta el punto que los cationes no son capaces de participar en reacciones no deseadas. Se dice que los cationes son *separados.* Entre los agentes quelantes más empleados se encuentran las sales del *ácido etilendiaminotetraacético* (H_4EDTA), normalmente como sal de sodio.

$$4\,Na^+\left[\begin{matrix} {}^-OOCCH_2 & & CH_2COO^- \\ & NCH_2CH_2N & \\ {}^-OOCCH_2 & & CH_2COO^- \end{matrix}\right]$$

En la Figura 24.23 se muestra un ion complejo representativo formado por un ion metálico, M^{n+} con el anión hexadentado $EDTA^{4-}$. La alta estabilidad de estos complejos puede atribuirse a la presencia de quelatos con cinco anillos de cinco miembros.



▶ FIGURA 24.23
Estructura de un complejo metal-EDTA
El ion metálico central M^{n+} (gris pálido) puede ser Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, etc. El ligando es $EDTA^{4-}$ y la carga neta del complejo es $+n-4$. Se muestran los diagramas estructurales y los modelos de bolas y barras para los dos isómeros ópticos de un complejo $[MEDTA]^{n-4}$.

En presencia de $EDTA^{4-}(aq)$, los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+} de las aguas duras no forman incrustaciones en la caldera ni precipitan como jabones insolubles. Los cationes son separados en los iones complejos: $[Ca(EDTA)]^{2-}$, $[Mg(EDTA)]^{2-}$ y $[Fe(EDTA)]^{-}$ con valores de K_f de $4{,}0 \times 10^{10}$, $4{,}0 \times 10^{8}$ y $1{,}7 \times 10^{24}$, respectivamente.

La formación de quelatos con EDTA puede utilizarse para tratar algunos casos de envenenamiento con metales. Si una persona con envenenamiento por plomo, ingiere $[Ca(EDTA)]^{2-}$, se produce el siguiente intercambio, porque el $[Pb(EDTA)]^{2-}(K_f = 2 \times 10^{18})$ es incluso más estable que el $[Ca(EDTA)]^{2-}(K_f = 4 \times 10^{10})$.

$$Pb^{2+} + [Ca(EDTA)]^{2-} \longrightarrow [Pb(EDTA)]^{2-} + Ca^{2+}$$

El complejo de plomo es eliminado por el cuerpo y el Ca^{2+} permanece como un nutriente. Un método semejante se puede utilizar para eliminar los isótopos radiactivos del cuerpo, como en el tratamiento del envenenamiento con plutonio.

Algunos fertilizantes de plantas contienen quelatos de EDTA con metales como el Cu^{2+}, como una forma soluble del ion metálico para uso de la planta. Los iones metálicos pueden catalizar reacciones que hacen que la mayonesa y los aderezos de ensaladas se estropeen y la adición de EDTA reduce la concentración de iones metálicos por quelación.

▲ Productos que contienen EDTA

Aplicaciones biológicas. Porfirinas

La estructura de la Figura 24.24 se encuentra habitualmente tanto en la materia vegetal como animal. Si los ocho grupos R son todos átomos de H, la molécula se llama *porfina*. Los átomos centrales de N pueden perder sus átomos de H y un átomo metálico puede formar un enlace coordinado simultáneamente con los cuatro átomos de N. La porfina es un ligando tetradentado para el metal central, y el complejo metal-porfina se denomina *porfirina*. Las porfirinas específicas difieren en los metales centrales y en los grupos R del anillo de porfina.

En la *fotosíntesis*, el dióxido de carbono y el agua, en presencia de sales inorgánicas, un agente catalítico denominado *clorofila* y luz solar, se combinan para formar hidratos de carbono.

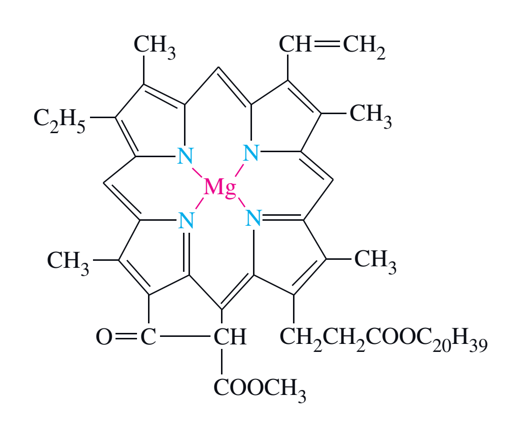
$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{luz solar}} \underbrace{(CH_2O)_n}_{\text{hidratos de carbono}} + n\,O_2 \qquad \textbf{(24.14)}$$

▲ FIGURA 24.24
Estructura de la porfirina

Los hidratos de carbono constituyen los principales materiales estructurales de las plantas. La clorofila es un pigmento verde que absorbe la luz solar y almacena esta energía en los enlaces químicos de los hidratos de carbono. En la Figura 24.25 se muestra la estructura de un tipo de clorofila, que es una *porfirina*. El ion metálico central es el Mg^{2+}.

El color verde es el complementario del color magenta, rojo morado, y podríamos esperar que la clorofila absorba la luz en la región del rojo del espectro (alrededor de 670-680 nm). Esto indica que las plantas deberían crecer más rápidamente con luz roja que con luz de otros colores, y hay evidencia experimental que indica que así sucede. Por ejemplo, la velocidad máxima de formación de $O_2(g)$ por la reacción (24.14) se produce con luz roja.

En el Capítulo 28 veremos otra estructura de porfirina que es esencial para la vida, la hemoglobina.



◀ FIGURA 24.25
Estructura de la clorofila *a*

www.masteringchemistry.com

Los iones de los elementos metálicos de transición son responsables de los colores brillantes de muchas gemas. El apartado Atención a… del Capítulo 24 se titula «Los colores de las gemas», y puede encontrarse en la página web del Mastering Chemistry. Allí se explican los iones responsables de los colores de los rubíes y esmeraldas y el mecanismo responsable de que estas gemas mantengan sus colores indefinidamente.

Resumen

24.1 Introducción a la teoría de los compuestos de coordinación de Werner Muchos átomos o iones metálicos, en particular los de los elementos de transición, tienen la capacidad de formar enlaces con **ligandos** (dadores de pares de electrones) para formar un **complejo**, una especie en la que hay enlaces covalentes coordinados entre los ligandos y los metales centrales. El número de pares de electrones dados al átomo o ion metálico central por los ligandos es el **número de coordinación**. Un compuesto formado por uno o más complejos, es un **compuesto de coordinación**.

24.2 Ligandos Un ligando que se une al átomo o ion metálico central cediendo un único par de electrones es **monodentado**. Un ligando **bidentado** se enlaza al átomo o ion metálico central por dos pares de electrones (*véase* la Figura 24.3). Los ligandos **polidentados** son capaces de unirse al metal central simultáneamente por dos o más posiciones. Esta unión múltiple da lugar a los **quelatos,** complejos con anillos de átomos de cinco o seis miembros. Un ligando polidentado también se denomina **agente quelante**.

24.3 Nomenclatura Para nombrar los complejos se necesita información sobre el número y tipo de ligandos; el estado de oxidación del metal central; y si el complejo es una especie neutra, un catión o un anión.

24.4 Isomería Las posiciones de los ligandos por las que se unen al metal central no son siempre equivalentes y como consecuencia aparece la isomería en los complejos de coordinación. Los **isómeros estructurales** difieren en que los ligandos se unen al ion metálico por diferentes átomos, siendo un ejemplo la isomería de unión (*véase* la Figura 24.4). En la **isomería geométrica**, diferentes estructuras con propiedades diferentes, dependen de las posiciones de las uniones de los ligandos. En los complejos de coordinación en los que hay dos ligandos de un tipo y el otro de otro tipo, el isómero *cis* tiene los dos ligandos idénticos en el mismo lado de un cuadrado en una estructura plana (*véase* la Figura 24.5) o de la misma arista de una estructura octaédrica (*véase* la Figura 24.6). El isómero *trans* tienen los dos ligandos en vértices opuestos de un cuadrado (*véase* la Figura 24.5) o diametralmente opuestos en una estructura octaédrica (*véase* la Figura 24.6). Los **isómeros ópticos** difieren porque sus imágenes especulares no son superponibles entre sí (*véase* la Figura 24.8). Estos dos isómeros se denominan **enantiómeros** y se dice que son **quirales**. Las isomerías óptica y geométrica son formas de **estereoisomería**, es decir, la isomería que se basa en la forma en que los ligandos ocupan el espacio tridimensional alrededor del metal central.

24.5 El enlace en los iones complejos. Teoría del campo cristalino La **teoría del campo cristalino** es una teoría de enlace útil para explicar sus propiedades magnéticas y colores característicos de los iones complejos (*véase* la Figura 24.11). Esta teoría se centra en los desdoblamientos de los niveles de energía *d* del ion metálico central como resultado de las repulsiones entre los electrones de los orbitales *d* del ion central y los electrones de los ligandos (*véase* la Figura 24.12). La acomodación o no de los electrones en los orbitales *d* superiores, depende si el desdoblamiento del campo cristalino, Δ, es mayor que la **energía de apareamiento** (P). En los complejos d^n donde $4 \leq n \leq 7$, se producen complejos de **bajo espín** cuando $P > \Delta$, y de **alto espín** cuando $P < \Delta$. Puede hacerse una predicción de la magnitud del desdoblamiento del nivel *d* producido por un ligando mediante la ordenación conocida como **serie espectroquímica**.

24.6 Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación y teoría del campo cristalino Las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación, si son diamagnéticos o paramagnéticos y en qué medida, pueden deducirse midiendo la variación en el peso de la sustancia cuando se encuentra en un campo magnético (*véase* la Figura 24.15).

24.7 El color y los colores de los complejos Los colores de los complejos de coordinación (*véase* la Figura 24.18) se deben a la absorción de algunas longitudes de onda de luz blanca cuando un electrón es excitado desde un orbital *d* de energía más baja a otro orbital *d* de energía más alta en un campo cristalino. La luz transmitida carece de las longitudes de onda absorbidas y por tanto tiene un color diferente. La relación entre los colores **primarios, secundarios** y **complementarios** se describe y representa visualmente en la Figura 24.16.

24.8 Algunos aspectos de los equilibrios de los iones complejos La formación de un complejo de coordinación puede considerarse como un proceso de equilibrio por etapas en el que otros ligandos desplazan moléculas de H_2O de iones complejos con agua. Las constantes de las etapas pueden combinarse en una constante de formación global para el ion complejo, K_f. Cuando un agente quelante se enlaza a un ion metálico, se observa un aumento de la estabilidad debido a los cambios de entropía producidos cuando el agente quelante desplaza moléculas de agua de los lugares de enlace en la esfera de coordinación. Esta mayor estabilidad conseguida se denomina **efecto de quelación** o **quelato**.

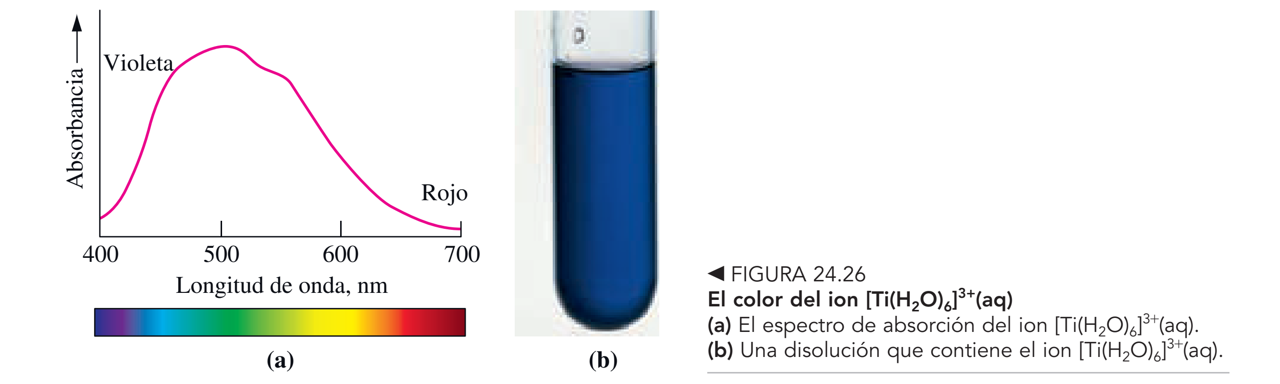
24.9 Reacciones ácido-base en los iones complejos La capacidad de las moléculas de agua para ionizar hace que algunos complejos de agua muestren propiedades ácidas y ayude a explicar las propiedades anfóteras.

24.10 Consideraciones cinéticas También es importante para la determinación de las propiedades de un ion complejo, la velocidad a la que el ion intercambia los ligandos entre su esfera de coordinación y la disolución. El intercambio es rápido en un complejo **lábil** y lento en un complejo **inerte**.

24.11 Aplicaciones de la química de coordinación La formación de iones complejos puede utilizarse para estabilizar algunos estados de oxidación, como el Co(III). Otras aplicaciones incluyen la disolución de precipitados, como el AgCl(s) por el NH_3(aq) en el esquema de análisis cualitativo y el AgBr(s) y $Na_2S_2O_3$(aq) en el proceso fotográfico y la separación de iones por formación de quelatos, como con EDTA.

Ejemplo de recapitulación

La *absorbancia* es una medida de la fracción de luz monocromática (un solo color) que es absorbida cuando la luz pasa a través de una disolución. Un *espectro de absorción* es un gráfico de la absorbancia en función de la longitud de onda. Las absorbancias altas corresponden a proporciones grandes de luz absorbida cuando pasa a través de una disolución. Las absorbancias bajas significa que la luz se transmite en grandes proporciones. En la Figura 24.26(a) se representa el espectro de absorción del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq).



◀ FIGURA 24.26
El color del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq)
(a) El espectro de absorción del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq).
(b) Una disolución que contiene el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq).

(a) Describa el color de la luz que el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq) absorbe con mayor intensidad y el color de la disolución. **(b)** Describa la transición electrónica responsable del pico de absorción, y determine la energía asociada a esta absorción.

Planteamiento

Las absorbancias más altas en el espectro mostrado en la Figura 24.26(a) tienen lugar alrededor de 500 nm . Utilizamos el espectro electromagnético de la Figura 8.3 para determinar el color de la luz absorbida. Determinamos que la configuración electrónica del Ti^{3+}, el ion central del ion complejo, es $[Ar]3d^1$. En el estado fundamental, el electrón $3d$ está en uno de los tres niveles degenerados más bajos en el diagrama de desdoblamiento de orbitales d para un complejo octaédrico (*véase* la Figura 24.12).

Resolución

(a) El espectro electromagnético de la Figura 8.3 indica que la luz absorbida debería ser verde oscuro. La Figura 24.16(b) indica que, en la mezcla sustractiva de color, el color complementario del verde es el magenta. Así, el color de la luz transmitida (y por lo tanto el color observado para la disolución) es una mezcla de rojo y azul.

(b) La cantidad de energía que buscamos es la que corresponde a la radiación electromagnética en el pico del espectro de absorción: 500 nm. Primero, establecemos la frecuencia de esta luz, a partir de $c = \nu \times \lambda$.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{500 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6{,}00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

A continuación, utilizamos la ecuación de Planck para calcular E:

$$E = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (6{,}00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3{,}98 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Esta es la energía por fotón. Si queremos obtener la energía por mol, podemos escribir:

$$E = (3{,}98 \times 10^{-19} \text{ J fotón}^{-1}) \times (6{,}022 \times 10^{23} \text{ fotón mol}^{-1}) \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 240 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conclusión

Utilizando las ideas de las mezclas sustractivas de color, calculamos las longitudes de onda que absorbe el catión complejo. La anchura de la banda de absorción se debe a las vibraciones en los enlaces del metal con el oxígeno. Utilizando el máximo en la curva de absorción calculamos la energía más probable de los fotones absorbidos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Se han obtenido varios isómeros del compuesto $Co(en)_2(NO_2)_2Cl$. Uno de ellos no da reacción con $AgNO_3$ ni con en y es óptimamente inactivo. Un segundo isómero reacciona con $AgNO_3$ para formar un precipitado blanco, no reacciona rápidamente con en y es óptimamente inactivo. Un tercer isómero es ópticamente activo y reacciona con ambos, $AgNO_3$ y en. Suponiendo que el número de coordinación para el ion Co es 6, identifique los tres isómeros con el nombre y dibuje un esquema con sus estructuras.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Se analiza un compuesto y se encuentra que contiene 46,2 por ciento de Pt, 33,6 por ciento de Cl, 16,6 por ciento de N y 3,6 por ciento de H. El punto de congelación de una disolución acuosa 0,1 M del compuesto es −0,74 °C. ¿Cuál es la fórmula estructural del compuesto? ¿Qué posibles formas isoméricas hay para este compuesto?

MasteringCHEMISTRY

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Nomenclatura

1. Escriba la fórmula y el nombre de
   (a) un ion complejo que tiene Cr^{3+} como ion central, y dos moléculas NH_3 y cuatro iones Cl^- como ligandos.
   (b) un ion complejo de hierro(III) con un número de coordinación de 6 e iones CN^- como ligandos.
   (c) un compuesto de coordinación que contiene dos tipos de iones complejos: uno es un complejo de Cr(III) con etilendiamina (en), con un número de coordinación de 6; el otro es un complejo de Ni(II) con CN^-, que tiene un número de coordinación de 4.
2. ¿Cuál es el número de coordinación y el estado de oxidación del ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos? Nombre cada complejo.
   (a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
   (b) $[AlF_6]^{3-}$
   (c) $[Cu(CN)_4]^{2-}$
   (d) $[CrBr_2(NH_3)_4]^+$
   (e) $[Co(ox)_3]^{4-}$
   (f) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$
3. Proporcione nombres aceptables para las siguientes especies.
   (a) $[Co(OH)(H_2O)_4(NH_3)]^{2+}$
   (b) $[Co(ONO)_3(NH_3)_3]$
   (c) $[Pt(H_2O)_4][PtCl_6]$
   (d) $[Fe(ox)_2(H_2O)_2]^-$
   (e) $Ag_2[HgI_4]$
4. Escriba las fórmulas adecuadas para las siguientes especies.
   (a) hexacianoferrato(III) de potasio;
   (b) ion bis(etilendiamina)cobre(II);
   (c) cloruro de pentaacuohidroxoaluminio(III);
   (d) sulfato de amminclorobis(etilendiamina)cromo(III);
   (e) hexacianoferrato(II) de tris(etilendiamina) hierro(III).

Enlace y estructura en los iones complejos

5. Dibuje las estructuras de Lewis para los siguientes ligandos:
   (a) H_2O; **(b)** CH_3NH_2; **(c)** ONO^-; **(d)** SCN^-.
6. Dibuje las estructuras de Lewis para los siguientes ligandos:
   (a) hidroxo; **(b)** sulfato; **(c)** oxalato; **(d)** tiocianato−*N*−
7. Dibuje una estructura posible para representar
   (a) $[PtCl_4]^{2-}$
   (b) *fac*-$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}$
   (c) $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$
8. Dibuje estructuras posibles para los siguientes quelatos.
   (a) $[Pt(ox)_2]^{2-}$
   (b) $[Cr(ox)_3]^{3-}$
   (c) $[Fe(EDTA)]^{2-}$
9. Dibuje las estructuras posibles correspondientes a cada uno de los siguientes nombres.
   (a) ion pentaamminsulfatocromo(III);
   (b) ion trioxalatocobaltato(III);
   (c) triammindicloronitrito−*O*−cobalto(III).
10. Dibuje las estructuras posibles correspondientes a cada uno de los siguientes nombres.
   (a) ion pentaamminnitrito−*N*−cobalto(III);
   (b) etilendiaminaditiocianato−*S*−cobre(II);
   (c) ion hexaacuoníquel(II).

Isomería

11. Para un ion complejo, ¿cuál de estas estructuras generales puede presentar isomería *cis* y *trans*? Justifique su respuesta.
(a) tetraédrica;
(b) plano–cuadrada;
(c) lineal.

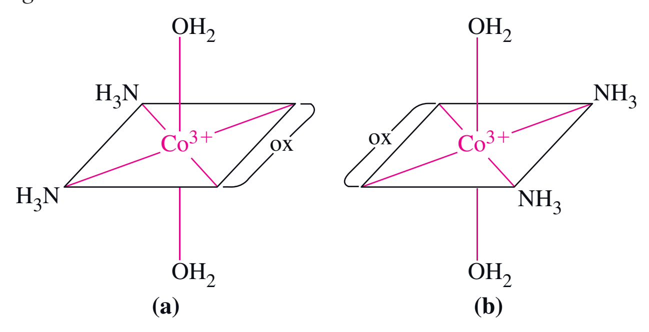
12. ¿Cuál de estos complejos octaédricos espera que presente isomería *geométrica?* Justifique su respuesta.
(a) $[CrOH(NH_3)_5]^{2+}$
(b) $[CrCl_2(H_2O)(NH_3)_3]^+$
(c) $[CrCl_2(en)_2]^+$
(d) $[CrCl_4(en)]^-$
(e) $[Cr(en)_3]^{3+}$

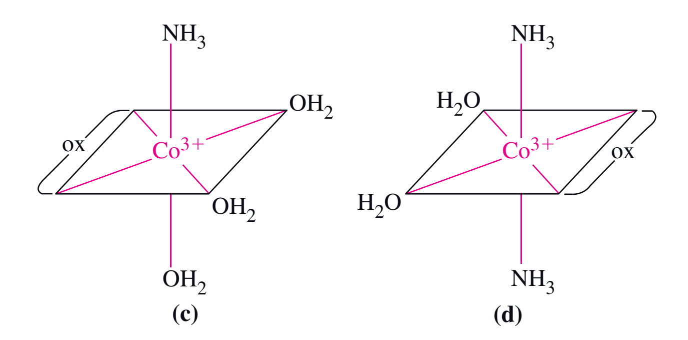
13. Si A, B, C, y D son cuatro ligandos diferentes,
(a) ¿cuántos isómeros geométricos encontrará para el ion plano–cuadrado $[PtABCD]^{2+}$?
(b) ¿presentará isomería óptica el ion tetraédrico $[ZnABCD]^{2+}$?

14. Escriba los nombres y fórmulas de tres isómeros de coordinación del $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$.

15. Dibuje una estructura para el ion *cis*-diclorobis(etilendiamina) cobalto(III). ¿Es éste un ion quiral? ¿Es el isómero quiral *trans*? Justifique su respuesta.

16. Se dan las estructuras de cuatro iones complejos. Todos tienen Co^{3+} como ion central. Los ligandos son H_2O, NH_3 y el ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$. Determine *si algunos* de estos iones complejos son isómeros (geométricos u ópticos); *si algunos* son idénticos (es decir, tienen estructuras idénticas); y *si algunos* son claramente diferentes.





Teoría del campo cristalino

17. Describa cómo la teoría del campo cristalino explica que haya tantos compuestos de metales de transición que son coloreados.

18. Los complejos ciano de los iones metálicos de transición (como el Fe^{2+} y Cu^{2+}) suelen ser de color amarillo, mientras que los complejos acuo suelen ser verdes o azules. Justifique la razón para esta diferencia de color.

19. Si el ion Co^{2+} se une con ligandos de campo fuerte para formar un complejo octaédrico, el complejo tiene *un* electrón desapareado. Si el Co^{2+} se une con ligandos de campo débil, el complejo tiene *tres* electrones desapareados. ¿Cómo justifica esta diferencia?

20. Al contrario que en el caso del Co^{2+}, considerado en el Ejercicio 19, no importa qué ligando se una al Ni^{2+} para formar un complejo octaédrico, el complejo siempre tiene *dos* electrones desapareados. Justifique este hecho.

21. Indique
(a) cuál de los iones complejos, $[MoCl_6]^{3-}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$ es diamagnético y cuál es paramagnético.
(b) el número de electrones desapareados que espera para el ion complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$.

22. Indique
(a) si el ion complejo plano–cuadrado $[Cu(py)_4]^{2+}$ es diamagnético o paramagnético;
(b) si el ion octaédrico $[Mn(CN)_6]^{3-}$ o el tetraédrico $[FeCl_4]^-$ es el que tiene el número mayor de electrones desapareados.

23. En el Ejemplo 24.5 elegimos entre una estructura tetraédrica y una plano–cuadrada para el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ basándonos en las propiedades magnéticas. De forma similar, ¿podríamos utilizar las propiedades magnéticas para establecer si el complejo amino de Ni(II) es octaédrico $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ o si es tetraédrico $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$? Justifique su respuesta.

24. En los dos iones $Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ el hierro está presente como Fe(II); sin embargo, el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ es paramagnético, mientras que el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es diamagnético. Explique esta diferencia.

Equilibrios de iones complejos

25. Escriba ecuaciones que representen las siguientes observaciones.
(a) Una mezcla de $Mg(OH)_2$(s) y $Zn(OH)_2$(s) se trata con NH_3(aq). El $Zn(OH)_2$ se disuelve, pero el $Mg(OH)_2$ no.
(b) Cuando se añade NaOH(aq) a $CuSO_4$(aq), se forma un precipitado azul pálido. Si se añade NH_3(aq), el precipitado vuelve a disolverse, obteniéndose una disolución de color azul oscuro intenso. Si esta disolución azul oscuro se acidifica con HNO_3(aq), el color se vuelve otra vez azul pálido.

26. Escriba ecuaciones que representen las siguientes observaciones.
(a) Se disuelve una cierta cantidad de $CuCl_2$(s) en HCl(aq) concentrado y se obtiene una disolución amarilla. La disolución se diluye con agua hasta dos veces su volumen y adquiere un color verde. Con la dilución a diez veces su

volumen original, la disolución se vuelve de color azul pálido.

(b) Cuando el metal cromo se disuelve en HCl(aq) se obtiene una disolución azul que rápidamente se vuelve de color verde. Más tarde la disolución verde se vuelve verde azulada y después violeta.

27. ¿Cuál de los siguientes iones complejos esperaría que tenga el valor mayor de la K_f global y por qué? $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_4(en)]^{3+}$.

28. Utilice los datos de la Tabla 24.6 para determinar los valores de **(a)** β_4 para la formación de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ para la formación de $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4(en)]^{2+}$.

29. Escriba una serie de ecuaciones para mostrar el desplazamiento en etapas de los ligandos H_2O en el $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ por etilendiamina, para los que $\log K_1 = 4{,}34$, $\log K_2 = 3{,}31$ y $\log K_3 = 2{,}05$. ¿Cuál es la constante de formación global, $\beta_3 = K_f$, para $[Fe(en)_3]^{3+}$?

30. En una tabla de constantes de formación se encuentran los siguientes valores de log K para la formación de $[CuCl_4]^{2-}$: $\log K_1 = 2{,}80$, $\log K_2 = 1{,}60$, $\log K_3 = 0{,}49$ y $\log K_4 = 0{,}73$. ¿Cuál es la constante de formación global $\beta_4 = K_f$ para $[CuCl_4]^{2-}$?

31. Explique las siguientes observaciones en función de la formación de iones complejos.

(a) El $Al(OH)_3$(s) es soluble en NaOH(aq) pero insoluble en NH_3(aq).

(b) El $ZnCO_3$(s) es soluble en NH_3(aq) pero el ZnS(s) no lo es.

(c) La solubilidad molar del AgCl(s) en agua pura es aproximadamente 1×10^{-5} M; en NaCl(aq) 0,04 M, es aproximadamente 2×10^{-6}M; pero en NaCl(aq) 1 M, es aproximadamente 8×10^{-5} M.

32. Explique las siguientes observaciones en función de la formación de iones complejos.

(a) El $CoCl_3$ es inestable en disolución acuosa, reduciéndose a $CoCl_2$ y desprendiendo O_2(g). Por otra parte, el $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ puede mantenerse en disolución acuosa fácilmente.

(b) El AgI es insoluble en agua y en NH_3(aq) diluido, pero se disuelve en una disolución acuosa de tiosulfato de sodio.

Propiedades ácido-base

33. ¿Cuál de los siguientes iones espera que se comporte como un ácido de Brønsted-Lowry y por qué? $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^-$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ o $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

34. Escriba ecuaciones químicas sencillas para indicar que el ion complejo $[CrOH(H_2O)_5]^{2+}$ se comporta como **(a)** un ácido; **(b)** una base.

Aplicaciones

35. A partir de los datos del Capítulo 18

(a) Obtenga una constante de equilibrio para la reacción (24.13) y explique por qué esta reacción (el fijado de una película fotográfica) se espera que se produzca prácticamente por completo.

(b) Explique por qué el NH_3(aq) no puede utilizarse en el fijado de una película fotográfica.

36. Demuestre que la oxidación de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, comentada en la página 1098, se produciría espontáneamente en disolución alcalina con H_2O_2 como agente oxidante.

37. Explique por qué en la síntesis del anticancerígeno cisplatino, *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, primero se convierte $K_2[PtCl_4]$ en $K_2[PtI_4]$.

38. Dibuje los diagramas de cuñas continuas y discontinuas del transplatino, *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, y cisplatino, *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$. Después, explique cómo el transplatino puede ser más reactivo y no obstante menos efectivo que el cisplatino contra las células cancerígenas.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

39. A partir de cada uno de los siguientes nombres debería poder deducir la fórmula del ion complejo o compuesto de coordinación propuesto. No obstante, estos no son los mejores nombres sistemáticos que pueden escribirse. Sustituya cada nombre por otro que sea más aceptable. **(a)** ion tetraammin cúprico; **(b)** cloruro de diclorotetraamin cobáltico; **(c)** ion hexacloruroplatínico(IV); **(d)** tetracloruro de cobre y de disodio; **(e)** pentacloruro de antimonio(III) y de dipotasio.

40. La sal verde de Magnus tiene la fórmula empírica $PtCl_2 \cdot 2\,NH_3$. Es un compuesto de coordinación formado por cationes y aniones complejos. Escriba la fórmula probable para este compuesto de coordinación de acuerdo con la teoría de Werner, y asígnele un nombre sistemático.

41. ¿Cuántos isómeros hay del ion complejo $[CoCl_2(en)(NH_3)_2]^+$? Dibuje sus estructuras.

42. Explique las siguientes observaciones mediante una serie de ecuaciones. El sólido verde $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ se disuelve en agua para formar una disolución verde. La disolución se transforma lentamente en azul-verdosa; después de uno o dos días, la disolución es violeta. Cuando la disolución violeta se evapora hasta sequedad, queda un sólido verde.

43. Los isómeros *cis* y *trans* del $[CoCl(en)_2]^+$ se pueden distinguir por una reacción de desplazamiento con ion oxalato. ¿Qué diferencia esperaría en la reactividad con el ion oxalato entre los isómeros *cis* y *trans*? Justifique su respuesta.

44. Escriba las semiecuaciones y la ecuación global que representan la oxidación del ion tetraamminplatino(II) hasta el ion tetraammindicloroplatinato(IV) mediante Cl_2. A continuación dibuje los dos iones complejos.

45. En el Capítulo 16 vimos que las constantes de disociación de los ácidos polipróticos, para las sucesivas disociaciones, disminuyen rápidamente. Es decir, $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3}$ Las constantes de disociación para las dos primeras disociaciones del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (Reacciones 24.10 y 24.11) son casi iguales en magnitud. ¿Por qué esta disociación en etapas no parece seguir el modelo de los ácidos polipróticos?

46. A continuación se dan los nombres de cinco compuestos de coordinación que contienen complejos de platino(II) como ion metálico central y moléculas de amoniaco y/o iones cloruro como ligandos: **(a)** ammintricloroplatinato(II) de potasio, **(b)** diammindicloroplatino(II), **(c)** cloruro de triammincloroplatino(II), **(d)** cloruro de tetraamminplatino(II), **(e)** tetracloroplatinato(II) de potasio. Dibuje un esquema gráfico para representar la conductividad eléctrica en función del contenido de cloro de los compuestos. (*Sugerencia:* Su gráfico debería constar de cinco puntos, pero no se proporcionan datos cuantitativos.)

47. Para una disolución 0,100 M en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$,
(a) Calcule el pH de la disolución suponiendo que la disociación del ion complejo acuo tiene lugar solamente a través de la primera etapa, Ecuación (24.10).
(b) Calcule $[[FeOH(H_2O)_5]^{2+}]$ si la disolución es también 0,100 M en $HClO_4$. (El ClO_4^- no forma complejo con el Fe^{3+}.)
(c) ¿Puede mantenerse el pH de forma que $[[FeOH(H_2O)_5]^{2+}]$ no supere el valor de 1×10^{-6} M? Justifique su respuesta.

48. Una disolución que es 0,010 M en Pb^{2+} es también 0,20 M en una sal de EDTA (es decir, con una concentración de ion $EDTA^{4-}$ de 0,20 M). Si ahora esta disolución se hace 0,10 M en H_2S y 0,10 M en H_3O^+, ¿precipitará PbS(s)?

49. Sin realizar cálculos detallados, muestre por qué esperaría que las concentraciones de varios iones complejos ammin-acuo deberían ser despreciables comparadas con las del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ en una disolución que contiene una concentración total de Cu(II) de 0,10 M y una concentración total de NH_3 de 1,0 M. ¿En qué condiciones las concentraciones de estos iones complejos de ammin-acuo (como el $[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+}$) llegan a tener más importancia relativa respecto a la concentración de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$? Justifique su respuesta.

50. Compruebe la afirmación de la Sección 24.11 sobre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que se encuentran en las aguas naturales. Estos iones probablemente no precipitan cuando se añaden al agua otros reactivos si los iones están complejados con EDTA. Suponga valores razonables para la concentración total de ion metálico y para el EDTA *libre*, tales como 0,10 M para ambos.

51. Estime el valor total de $[Cl^-]$ que se necesita en una disolución que inicialmente es 0,10 M en $CuSO_4$ para que adquiera un color amarillo.

$$\underset{\text{(azul)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{(amarillo)}}{[CuCl_4]^{2-}} + 4\,H_2O \qquad K_f = 4{,}2 \times 10^5$$

Suponga que para que esto suceda, es suficiente el 99% de la conversión de $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ a $[CuCl_4]^{2-}$, e ignore la presencia de cualquier ion complejo de mezcla acuo-cloro.

52. Recuerde la estabilidad del $[Co(NH_3)_6]^{3+}$(aq) en la página 1098, y
(a) compruebe que E°_{cel} para la reacción (24.12) es +0,59 V;
(b) calcule el valor de $[Co^{3+}]$ en una disolución que tiene una concentración total de cobalto de 1,0 M y $[NH_3] = 0{,}1$ M;
(c) demuestre que la reacción (24.12) no se produce para el valor de $[Co^{3+}]$ calculado en el apartado (b). [*Sugerencia*: Suponga una concentración de Co^{2+} baja pero razonable, como 1×10^{-4} M, y una presión parcial de O_2(g) de 0,2 atm.]

53. Se sumerge un electrodo de Cu en una disolución que es 1,00 M en NH_3 y 1,00 M en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ Si el cátodo es un electrodo estándar de hidrógeno, se obtiene que E_{cel} es 0,08 V. ¿Cuál es el valor obtenido por este método para la constante de formación, K_f del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

54. Se construye la siguiente célula de concentración.

$$Ag|Ag^+(0{,}10\text{ M}[Ag(CN)_2]^-, 0{,}10\text{ M }CN^-)\;||Ag^+(0{,}10\text{ M})|Ag$$

Si K_f para $[Ag(CN)_2]^-$ es $5{,}6 \times 10^{18}$, ¿qué valor debería esperar para E_{cel}? (*Sugerencia*: recuerde que el ánodo está a la izquierda).

55. El compuesto $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O \cdot 4\,NH_3$ puede ser uno de los isómeros hidratados $[CoCl(H_2O)(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$ o $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$. Una disolución acuosa 0,10 M del compuesto resulta tener un punto de congelación de −0,56 °C. Obtenga la fórmula correcta del compuesto. La constante crioscópica del agua es 1,86 mol kg^{-1} °C, y para disoluciones acuosas la molaridad y la molalidad pueden tomarse como aproximadamente iguales.

56. Explique por qué las disoluciones acuosas de $[Sc(H_2O)_6]Cl_3$ y $[Zn(H_2O)_4]Cl_2$ son incoloras pero una disolución acuosa de $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ no.

57. Proporcione una descripción del enlace en el ion $Cr(NH_3)_6^{3+}$ mediante la teoría de enlace de valencia. De acuerdo con esta descripción, ¿cuántos electrones desapareados hay en el complejo $Cr(NH_3)_6^{3+}$? ¿Se puede comparar esta descripción con la de la teoría del campo cristalino?

58. Las constantes de formación de los iones hexaamminníquel(II), tris(etilendiamina)níquel(II) y pentaetilenhexaaminaníquel(II) son $\beta_6 = 3{,}2 \times 10^8$, $\beta_3 = 1{,}6 \times 10^{18}$ y $\beta_1 = 2{,}0 \times 10^{19}$ respectivamente. Haga supuestos razonables respecto a los cambios de entalpía, y demuestre que las constantes de formación reflejan el efecto quelato. La pentaetilenhexaamina (penten) es el ligando hexadentado que se muestra a continuación.

$$H_2NCH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\diagup}CH_2CH_2NH_2$$

59. La acetilacetona sufre una isomerización para formar un tipo de alcohol denominado *enol*.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \backslash \\ C{=}O \\ / \\ H_2C \\ \backslash \\ C{=}O \\ / \\ CH_3 \end{matrix} \quad \rightleftharpoons \quad \begin{matrix} CH_3 \\ \backslash \\ C{=}O \\ / \\ HC \\ \backslash\backslash \\ C{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^- \\ / \\ CH_3 \end{matrix} \quad + \; H^+$$

El enol, en forma abreviada acacH, puede actuar como un ligando bidentado como anión acac$^-$. ¿Cuáles de los compuestos siguientes son ópticamente activos: Co(acac)$_3$; *trans*-[Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$]Cl$_2$; *cis*-[Co(acac)$_2$(H$_2$O)$_2$]Cl$_2$?

60. Hemos visto que la formación de complejos puede estabilizar los estados de oxidación. Una ilustración importante de este hecho es la oxidación del agua en disoluciones ácidas por el Co^{2+}(aq) pero no por el $[Co(en)_3]^{3+}$. Utilice los datos siguientes.

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad E° = 1{,}82\ V$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 3\ en \longrightarrow [Co(en)_3]^{2+} + 6\ H_2O(l) \qquad \log \beta_3 = 12{,}18$$

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3\ en \longrightarrow [Co(en)_3]^{3+} + 6\ H_2O(l) \qquad \log \beta_3 = 47{,}30$$

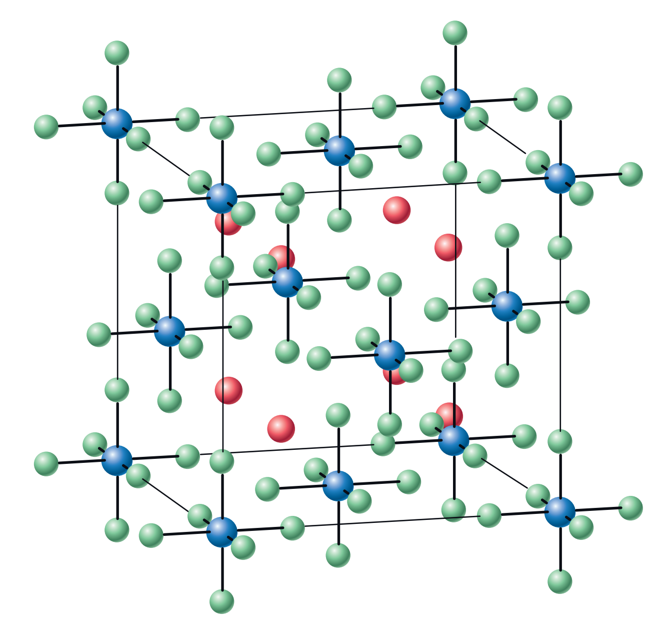
Calcule $E°$ para la reacción

$$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(en)_3]^{2+}$$

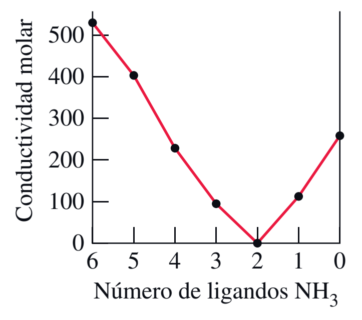
Demuestre que $[Co(en)_3]^{3+}$ es estable en agua pero el Co^{2+}(aq) no lo es.

61. El aminoácido glicina ($NH_2CH_2CO_2H$ indicada como Hgly) se une al anión como un ligando bidentado. Dibuje y nombre todos los isómeros posibles de [Co(gly)$_3$].¿Cuántos isómeros son posibles para el compuesto [Co(gly)$_2$Cl(NH$_3$)]. (*Sugerencia*: $NH_2CH_2CO_2^-$ es el anión glicina.)

62. La estructura de K$_2$[PtCl$_6$] en estado sólido se muestra a continuación. Identifique el tipo de celda unidad cúbica, y describa la estructura en términos de los huecos ocupados por los diferentes iones.

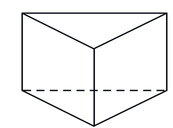


63. El siguiente gráfico representa la conductividad molar de algunos complejos de Pt(IV). Los ligandos de estos complejos son moléculas de NH$_3$ o iones Cl$^-$, el número de coordinación del Pt(IV) es 6 y los contraiones (para ajustar la carga) son K$^+$ o Cl$^-$. Escriba las fórmulas de los compuestos de coordinación correspondientes a cada punto del gráfico. (La conductividad molar es la conductividad eléctrica en determinadas condiciones de una disolución acuosa que contiene un mol de un compuesto.)



Problemas de seminario

64. Una estructura que tuvo en cuenta Werner como posible alternativa al octaedro fue el prisma trigonal.



(a) ¿Predice esta estructura el número correcto de isómeros para el ion complejo $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$? Si no es así, ¿por qué no?
(b) ¿Tiene en cuenta esta estructura la isomería óptica en el $[Co(en)_3]^{3+}$? Justifique su respuesta.

65. Werner demostró que los complejos octaédricos pueden presentar isomería óptica y, para la satisfacción de Werner, esto confirmó la disposición octaédrica de los ligandos. Sin embargo, los escépticos de esta teoría dijeron que debido a que los ligandos contenían átomos de carbono, él no podía descartar al carbono como el origen de la actividad óptica. Werner diseñó y preparó el siguiente compuesto en el que los grupos OH$^-$ actúan como grupos puente.

$$\left[Co \left(\begin{matrix} H \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ H \end{matrix} Co(NH_3)_4 \right)_3 \right]^{6+}$$

Werner consiguió resolver este compuesto en sus isómeros ópticos, confirmando su teoría y confundiendo a sus críticos. ¿Cuáles son los estados de oxidación de los iones Co?

Si el complejo es de bajo espín, ¿cuál es el número de electrones desapareados en la molécula? Dibuje las estructuras de los dos isómeros ópticos.

66. El modelo del campo cristalino describe cómo se suprime la degeneración de los orbitales *d* mediante un campo octaédrico de ligandos. Hemos visto que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} se estabilizan (energía más baja) con respecto a la energía media de los orbitales *d* y que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se desestabilizan. Como se indicó en el Apartado ¿Está Preguntándose…? 24.3, la estabilización es −0,4 Δ_o y la desestabilización es 0,6 Δ_o. La energía de estabilización del campo cristalino (EECC) puede definirse como EECC = [(número de electrones en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}) × (−0,4 Δ_o)] + [(número de electrones en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) × (0,6 Δ_o)]. La tabla siguiente contiene los valores de la entalpía de hidratación para la reacción

$$M^{2+}(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

(**a**) Represente las energías de hidratación en función del número atómico de los metales indicados.
(**b**) Suponiendo que todos los complejos hexaacuo son de alto espín, ¿qué iones tienen EECC igual a cero?
(**c**) Si se dibujan líneas para aquellos iones con EECC = 0, se obtiene una línea de pendiente negativa. ¿Puede explicar este hecho?

Ion metálico divalente	Energía de hidratación, kJ mol^{-1}
Ca	−2468
Sc	−2673
Ti	−2750
V	−2814
Cr	−2799
Mn	−2743
Fe	−2843
Co	−2904
Ni	−2986
Cu	−2989
Zn	−2939

(**d**) Los iones que no tienen EECC = 0 poseen calores de hidratación más negativos que las líneas dibujadas en el apartado (c). ¿Cuál es la explicación para este hecho?
(**e**) Estime el valor de Δ_o para el ion Fe(II) en un campo octaédrico de moléculas de agua.
(**f**) ¿Qué longitud de onda de la luz absorbería el ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$?

Ejercicios de autoevaluación

67. Describa los siguientes términos o símbolos con sus propias palabras: **(a)** número de coordinación; **(b)** Δ_o; **(c)** complejo amino; **(d)** enantiómero.

68. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** serie espectroquímica; **(b)** teoría del campo cristalino; **(c)** isómero óptico; **(d)** isomería estructural.

69. Explique las diferencias importantes entre cada par de conceptos: **(a)** número de coordinación y número de oxidación; **(b)** ligandos monodentados y polidentados; **(c)** isómeros *cis* y *trans*; **(d)** compuestos dextrógiro y levógiro; **(e)** complejos de alto y bajo espín.

70. El estado de oxidación del Ni en el ion complejo $[Ni(CN_4I]^{3-}$ es **(a)** −3; **(b)** −2; **(c)** 0; **(d)** +2; **(e)** +3.

71. El número de coordinación del Pt en el ion complejo $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ es **(a)** 2; **(b)** 3; **(c)** 4; **(d)** 5; **(e)** 6.

72. De los siguientes iones complejos, el único que presenta isomería es: **(a)** $[Ag(NH_3)_2]^+$; **(b)** $[CoNO_2(NH_3)_5]^{2+}$; **(c)** $[Pt(en)(NH_3)_2]^{2+}$; **(d)** $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$; **(e)** $[PtCl_6]^{2-}$.

73. De los siguientes iones complejos, el único que es ópticamente activo es: **(a)** *cis*-$[CoCl_2(en)_2]^+$; **(b)** $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$; **(c)** $[CoCl_4(NH_3)_2]^-$; **(d)** $[CuCl_4]^-$.

74. El número de electrones desapareados en el ion complejo $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ es **(a)** 5; **(b)** 4; **(c)** 3; **(d)** 2; **(e)** 1.

75. De los siguientes iones, el único que es un ácido de Brønsted-Lowry es: **(a)** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; **(b)** $[FeCl_4]$–; **(c)** $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; **(d)** $[Zn(OH)_4]^-$.

76. De los siguiente sólidos, el más soluble en $NH_3(aq)$ es: **(a)** $Ca(OH)_2$; **(b)** $Cu(OH)_2$; **(c)** $BaSO_4$; **(d)** $MgCO_3$; **(e)** Fe_2O_3.

77. Nombre los siguientes compuestos de coordinación. ¿Cuál o cuáles presentan isomería? Justifique la respuesta.
(a) $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$
(b) $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
(c) $Na_3[Co(NO_2)_6]$
(d) $[Co(en)_3]Cl_3$

78. Escriba las fórmulas adecuadas para las siguientes especies.
(a) ion dicianoargentato(I);
(b) ion triamminnitrito-*N*-platino(II);
(c) ion acuoclorobis(etilendiamina)cobalto(III);
(d) hexacianocromato(II) de potasio.

79. Dibuje las estructuras que representan estos cuatro iones complejos:
(a) $[PtCl_4]^{2-}$; **(b)** $[FeCl_4(en)]^-$; **(c)** *cis*-$[FeCl_2(ox)(en)]^-$; **(d)** *trans*-$[CrCl(OH)(NH_3)_4]^+$.

80. ¿Cuántas estructuras diferentes son posibles para cada uno de los siguientes iones complejos?
(a) $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$
(b) $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+}$
(c) $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$
(d) $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}$

81. Indique el tipo de isomería que se encuentra en cada uno de los siguientes casos. Indique si no es posible la isomería.
(a) $[Zn(NH_3)_4][CuCl_4]$
(b) $[Fe(CN)_5SCN]^{4-}$
(c) $[NiCl(NH_3)_5]^+$
(d) $[PtBrCl_2(py)]^-$
(e) $[Cr(OH)_3(NH_3)_3]^-$

82. Indique el tipo de isomería que puede encontrarse en cada uno de los siguientes casos. Indique si no es posible la isomería.

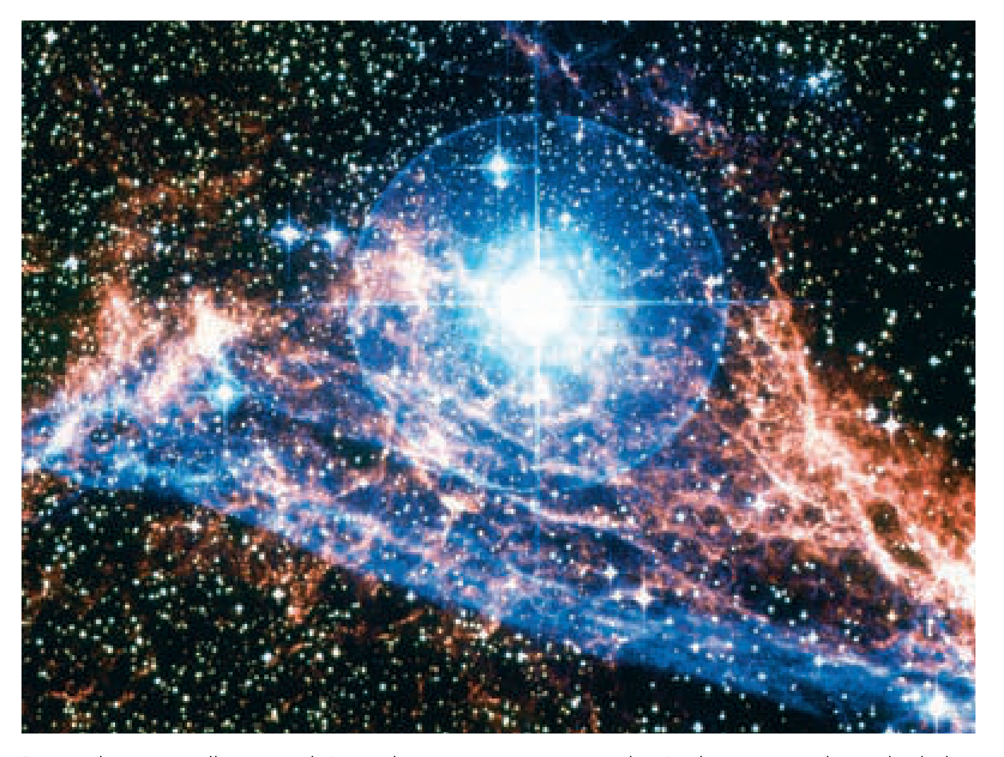
(a) $[Cr(en)_2Br_2]^+$
(b) $[Co(ox)_2Br(SCN)]^{3-}$
(c) $[NiCl_4(en)]^{2-}$
(d) $[PtBrCl(ox)]^-$
(e) $[Cr(Cl)_3(det)]$, det es $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$

83. De los iones complejos $[Co(H_2O)_6]^{3+}$y $[Co(en)_3]^{3+}$, uno tiene color amarillo en disolución acuosa y el otro azul. Indique el color esperado para cada ion y el razonamiento para establecerlo.

84. Utilizando el método del Apéndice E, construya un mapa conceptual que describa las ideas fundamentales de la teoría del campo cristalino y cómo explica los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de los metales de transición.

25

Química nuclear



Restos de una estrella que acabó su vida en una gigantesca explosión de supernova hace alrededor de 11 000 años. Cerca del centro de esta amplia cubierta de gas se encuentra una estrella de neutrones (que gira a gran velocidad) que se supone es el corazón superviviente de la estrella original. En este capítulo se estudian las partículas elementales, como los neutrones, y las reacciones nucleares, como las que tienen lugar en las estrellas.

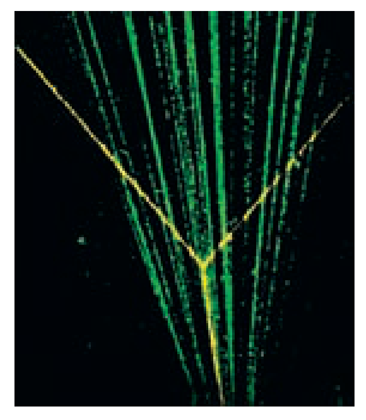
CONTENIDO

El origen de todos los elementos se encuentra en las estrellas, incluyendo nuestro sol. La fusión nuclear en las estrellas crea los elementos más pesados a partir de los más ligeros. Todos los elementos con número atómico mayor de 83, los más pesados, tienen núcleos inestables, es decir, son *radiactivos.*

Algunos isótopos de los elementos más ligeros son también radiactivos. Por ejemplo, el isótopo de carbono-14, tiene propiedades físicas y químicas que son prácticamente idénticas a las de los isótopos mucho más abundantes carbono-12 y carbono-13. Sin embargo, el carbono-14 es radiactivo y esta propiedad se utiliza en la técnica conocida como datación por carbono radiactivo.

En este capítulo consideraremos una serie de fenómenos que se originan en el interior de los núcleos de los átomos. Nos referimos a estos fenómenos, en conjunto, como *química nuclear*. Mientras que las estrellas son la fuente natural de todos los elementos, discutiremos cómo pueden obtenerse artificialmente nuevos elementos pesados e isótopos radiactivos a partir de elementos más ligeros. Otro aspecto de la química nuclear que discutiremos es el efecto de la radiación ionizante sobre la materia. Este efecto puede tener resultados positivos o negativos y constituye un tema de debate nuclear continuo en la sociedad.

◀ Cuando se descubrió la radiactividad, no se conocían sus peligros. Los primeros trabajadores en este campo no tomaron las precauciones que hoy día son rutina.



▲ Las partículas alfa dejan unos rastros de gotitas líquidas, coloreadas artificialmente de verde en esta fotografía, al atravesar un vapor sobresaturado en un detector conocido como cámara de niebla. La cámara contiene también He(g), y puede verse la traza (en amarillo) de una partícula α que ha chocado con el núcleo de un átomo de He. Después de la colisión, la partícula α y el átomo de He se separan a lo largo de líneas que forman un ángulo de aproximadamente 90°.

25.1 La radiactividad

El término *radiactividad* fue propuesto por Marie Curie para describir la emisión de radiación ionizante de algunos elementos pesados. La radiación ionizante, como su nombre indica, interacciona con la materia para producir iones. Esto significa que la radiación es suficientemente energética para romper los enlaces químicos. La radiación ionizante puede estar formada por partículas o no. En la Sección 2.2 se introdujeron las radiaciones α, β y γ. Vamos a describir estas radiaciones con más detalle además de otros dos procesos nucleares.

Partículas alfa

Las partículas **alfa (α)** son los núcleos de los átomos de helio-4, ${}^{4}_{2}He^{2+}$, que han sido proyectados espontáneamente por el núcleo de un átomo radiactivo. Podemos considerar la emisión de partículas α como un proceso en el que un haz de dos protones y dos neutrones es emitido por un núcleo radiactivo dando lugar a un núcleo más ligero. Al viajar a través de la materia, las partículas alfa producen un gran número de iones mediante sus colisiones o casi colisiones con átomos, pero su poder de penetración es bajo. (Generalmente pueden ser detenidas por unas hojas de papel.) Debido a su carga positiva, las partículas α son desviadas por los campos eléctricos y magnéticos (*véase* la Figura 2.10).

Podemos representar la producción de partículas alfa mediante una ecuación nuclear. Una **ecuación nuclear** se escribe de acuerdo con dos reglas.

1. La suma de los números de masa debe ser la misma a ambos lados.
2. La suma de los números atómicos debe ser la misma a ambos lados.

En la Ecuación (25.1), la partícula alfa se representa por ${}^{4}_{2}He$.

$$ {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad \textbf{(25.1)} $$

El número de masa total es 238, y el número atómico total 92. La pérdida de una partícula α produce una *disminución* de 2 en el número atómico y de 4 en el número de masa del núcleo.

RECUERDE

que en una reacción *nuclear* solo representamos los núcleos de los átomos, no los átomos completos. Aunque no consideramos los electrones, la carga eléctrica se conserva porque la suma de los números atómicos es la misma en los dos lados de la ecuación.

Partículas beta

Las partículas **beta (β^-)** son desviadas por campos eléctricos y magnéticos en sentido *opuesto* a las partículas α. Tienen menos masa que las partículas α y por tanto son más fácilmente desviadas que éstas últimas (*véase* la Figura 2.10). También tienen mayor poder de penetración en la materia, que las partículas α (un libro puede ser suficiente para detenerlas). Las partículas beta (−) *son* electrones, pero electrones que se originan en el núcleo de los átomos en el proceso de desintegración nuclear. Los electrones que rodean al núcleo tienen el símbolo habitual e^-.

El proceso de desintegración más sencillo, que produce una partícula β^- es la desintegración de un neutrón libre, que es inestable fuera del núcleo de un átomo.

$$ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}\beta + \nu \qquad \textbf{(25.2)} $$

▶ Un neutrino no tiene carga y su detección no fue fácil. Teóricamente, para poder ajustar las ecuaciones nucleares, se sabía que dicha partícula debía existir. Muchas partículas elementales se han descubierto a través de experimentos basados en argumentos de simetría.

Una partícula β^- no tiene número atómico, pero su carga 1− es equivalente a un número atómico de −1. En las ecuaciones nucleares la partícula β^- se representa por ${}^{0}_{-1}\beta$. Además, una partícula β^- es suficientemente pequeña, comparada con los protones y neutrones, para que su masa pueda despreciarse en la mayor parte de los cálculos. La Ecuación (25.2) introduce el símbolo ν para representar una entidad denominada *neutrino.* Esta partícula se postuló por primera vez en la década de 1930, necesaria para la conservación de algunas propiedades durante el proceso de emisión β^-. Los neutrinos interaccionan muy débilmente con la materia, y por eso no fueron detectados hasta la década de 1950. Incluso hoy, se conoce poco sobre sus propiedades, incluyendo su masa en reposo. (La masa en reposo se discutió en la Sección 8.3.)

Para un proceso de emisión β^- típico como el representado en la Ecuación (25.3), podemos considerar que un neutrón *dentro* del núcleo de un átomo se convierte espontáneamente en un protón y un electrón. El protón permanece en el núcleo mientras que el electrón es emitido como una partícula β^-. Debido al protón extra, el número atómico *aumenta* en una unidad y el número de masa permanece invariable. El minúsculo neutrino no se suele incluir en la ecuación nuclear.

$$^{234}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\mathrm{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad \textbf{(25.3)}$$

De forma análoga, en algunos procesos de desintegración, un *protón* dentro del núcleo se convierte en un neutrón y son emitidos una partícula β^+ y un neutrino*.

$$^{1}_{1}\mathrm{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{+1}\beta + \nu \qquad \textbf{(25.4)}$$

La partícula β^+, llamada también **positrón**, tiene propiedades similares a la partícula β^- excepto que lleva una carga *positiva*. (*Véase* la fotografía en el margen.) Esta partícula también es conocida como un *electrón positivo* y se designa por ${}^{0}_{+1}\beta$ en las ecuaciones nucleares. La emisión de positrones se encuentra habitualmente en los núcleos radiactivos de los elementos más ligeros. Por ejemplo,

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \longrightarrow {}^{30}_{14}\mathrm{Si} + {}^{0}_{+1}\beta \qquad \textbf{(25.5)}$$

▲ **Una fotografía coloreada de cámara de niebla**
El punto P marca la posición de un núcleo atómico que interacciona con un fotón (no visible) de rayos γ, produciendo una partícula β^- y un positrón (la espiral verde y las trayectorias rojas, respectivamente). El fotón extrae también un electrón orbital (trayectoria vertical verde).

Captura de electrones

Otro proceso que conduce al mismo efecto que la emisión de positrones es la **captura de electrones (CE)**. En este caso, un electrón de una capa interna de electrones (normalmente la capa $n = 1$) es absorbido por el núcleo donde un protón se convierte en un neutrón. Cuando un electrón de un nivel cuántico más alto cae a un nivel de energía vacío dejado por el electrón capturado, se emite radiación X. Por ejemplo,

$$^{202}_{81}\mathrm{TI} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \longrightarrow {}^{202}_{80}\mathrm{Hg}\ \text{(seguido de radiación X)} \qquad \textbf{(25.6)}$$

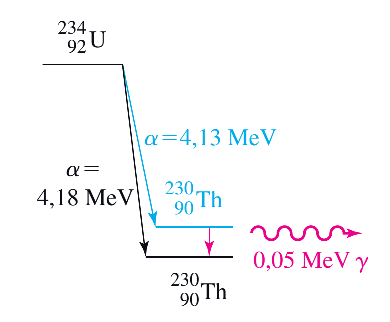
Rayos gamma

Algunos procesos de desintegración radiactiva que producen partículas α o β^- dejan el núcleo en un estado excitado. Entonces el núcleo pierde energía en forma de radiación electromagnética llamada rayos gamma. Los **rayos gamma (γ)** son una forma de radiación muy penetrante. No son *desviados* por campos eléctricos ni magnéticos (*véase* la Figura 2.10). (Son necesarias láminas de plomo de bastantes centímetros de espesor para detenerlos). En la desintegración radiactiva del ${}^{234}_{92}\mathrm{U}$, el 77 por ciento de los núcleos emiten partículas α con una energía de 4,18 MeV. El 23 por ciento restante de los núcleos de ${}^{234}_{92}\mathrm{U}$ producen partículas α con energías de 4,13 MeV. En este último caso, los núcleos de ${}^{230}_{90}\mathrm{Th}$ quedan con un exceso de energía de 0,05 MeV. Esta energía se emite como rayos γ. Si indicamos los núcleos excitados e inestables de Th por ${}^{230}_{90}\mathrm{Th}^{\ddagger}$, podemos escribir

$$^{234}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{230}_{90}\mathrm{Th}^{\ddagger} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad \textbf{(25.7)}$$

$$^{230}_{90}\mathrm{Th}^{\ddagger} \longrightarrow {}^{230}_{90}\mathrm{Th} + \gamma \qquad \textbf{(25.8)}$$

Este proceso de emisión γ se representa en un diagrama en la Figura 25.1.



▲ FIGURA 25.1
Producción de rayos γ
La transición de un núcleo de ${}^{230}_{90}\mathrm{Th}$ entre los dos estados de energía indicados tiene como resultado la emisión de 0,05 MeV de energía en forma de rayos γ.
Un electronvoltio (eV) es la energía adquirida por un electrón cuando se encuentra bajo una diferencia de potencial eléctrico de 1 voltio:

$$1\ \mathrm{eV} = 1{,}6022 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$
$$1\ \mathrm{MeV} = 1 \times 10^{6}\ \mathrm{eV}$$

25.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo sale una partícula α del núcleo?

La respuesta está relacionada con la teoría cuántica y la naturaleza de las fuerzas implicadas. Considere el diagrama de energía potencial que se muestra a continuación. La línea azul representa la energía potencial donde imaginamos una partícula α como una partícula separada dentro de un núcleo como el ${}^{238}_{92}\mathrm{U}$. La región A representa la energía potencial de la partícula α cuando se mantiene dentro del núcleo por las fuerzas internas de núcleo

(continúa)

* Aparecen dos entidades relacionadas: el neutrino y el antineutrino. Los neutrinos acompañan la emisión de positrones y la captura de electrones; los antineutrinos están asociados con la emisión β^-.

de uranio. La región C representa la energía potencial de la partícula α cuando está fuera del núcleo. La energía potencial a lo largo del tramo descendente de la curva azul representa la repulsión de Coulomb, electrostática, entre la partícula α con carga positiva y el núcleo que queda después de escaparse la partícula α $^{234}_{90}Th$.

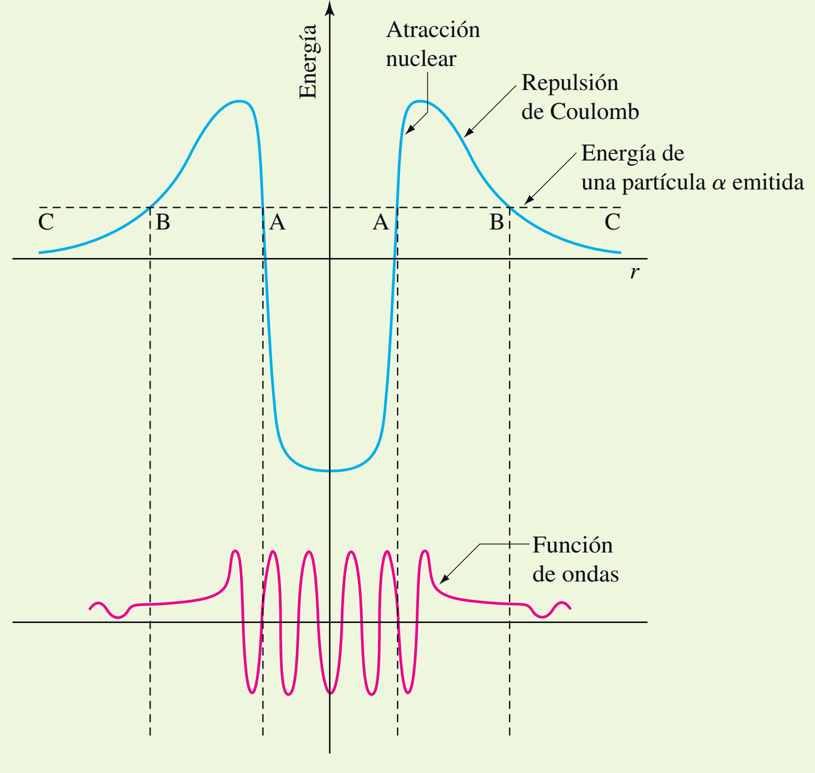
Para alcanzar la región C, la partícula α debe pasar la barrera en la región B. La barrera potencial, justo a continuación de A, el radio del núcleo, es mayor que la energía de la partícula α. (Sabemos esto a partir de la energía medida de la partícula α.) La partícula α no podría escapar del núcleo según la física clásica porque esto requeriría una energía igual a la altura de la barrera. Sin embargo, los núcleos radiactivos se descomponen espontáneamente sin aporte de energía. ¿Cómo puede la partícula α salir de la región A a la región C?

Atraviesa la barrera mediante un proceso denominado *efecto túnel*. Clásicamente, para ir desde A a C, la partícula α violaría el principio de conservación de la energía. Sin embargo, la partícula α posee propiedades de onda, como se indica mediante la función de onda en la parte inferior de la figura. La mecánica cuántica predice una probabilidad finita de encontrar la partícula α en una región prohibida clásicamente. La función de onda de la partícula α sale fuera de la barrera de la región (B) y después alcanza el exterior, donde aparece como una onda de amplitud mucho menor. Hay una probabilidad finita (ψ^2) de encontrar la partícula α fuera del núcleo: la partícula α ha atravesado la barrera por efecto túnel.

Además, una forma alternativa del principio de incertidumbre dice que la conservación de la energía puede ser violada en una cantidad ΔE durante un tiempo Δt dado por

$$\Delta E \times \Delta t = \frac{h}{4\pi}$$

Es decir, la dualidad onda-partícula de la teoría cuántica, permite que la conservación de la energía sea violada durante períodos breves, suficientemente largos como para que una partícula α atraviese la barrera por efecto túnel. El valor de ΔE corresponde a la diferencia de energía entre la altura de la barrera y la energía de la partícula α y Δt corresponde al tiempo necesario para pasar a través de la barrera. Cuanto más ancha y más alta es la barrera de energía potencial, menos tiempo tarda la partícula en escapar y menor es la probabilidad de hacerlo. Por tanto, la altura y anchura de la barrera controla la velocidad de desintegración.



▲ Efecto túnel de una partícula saliendo del núcleo.

EJEMPLO 25.1 Ecuaciones nucleares de los procesos de emisión radiactiva

Escriba las ecuaciones nucleares que representen **(a)** la emisión de partículas α por ^{222}Rn y **(b)** la desintegración radiactiva de bismuto-215 a polonio-215.

Planteamiento

Podemos identificar dos de las especies implicadas en este proceso a partir de la información dada y podemos escribir una ecuación incompleta. El elemento desconocido en la ecuación incompleta se identifica determinando el número atómico (Z) y el número de masa (A) que ajusten la ecuación incompleta. El apartado **(b)** se resuelve de una forma semejante al apartado **(a)**.

Resolución

(a) El núcleo de $^{222}_{86}Rn$ emite una partícula α, $^{4}_{2}He$, como se muestra en la siguiente ecuación nuclear incompleta.

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow ? + ^{4}_{2}He$$

Como la partícula α emitida contiene dos protones, el producto desconocido debe contener dos protones menos que $^{222}_{86}Rn$: $Z = 86 - 2 = 84$. Este número atómico identifica al elemento como polonio, $_{84}Po$. El número de masa (A) del producto puede obtenerse restando el número de masa de la partícula α a la del isótopo del radón: $A = 222 - 4 = 218$. La ecuación nuclear completa es

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow ^{218}_{84}Po + ^{4}_{2}He$$

(b) El bismuto tiene el número atómico 83, y el polonio 84. Podemos resolver este problema de la misma forma que en el apartado **(a)**.

$$^{215}_{83}Bi \longrightarrow ^{215}_{84}Po + ?$$

No hay cambio en el número de masa de forma que la partícula debe tener masa cero. El número atómico es $Z = 83 - 84 = -1$. Solo una partícula $^{0}_{-1}\beta$ se ajusta a estos parámetros: la emisión β (−) es el único tipo de emisión que conduce a un aumento de una unidad en el número atómico sin cambio en el número de masa.

$$^{215}_{83}Bi \longrightarrow ^{215}_{84}Po + ^{0}_{-1}\beta$$

Conclusión

Es interesante que cuando se parte de diferentes elementos, podamos llegar al mismo elemento a través de diferentes tipos de emisión de partículas. Observe que incluso así llegamos al mismo elemento de la desintegración, finalizamos con diferentes isótopos del elemento.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una ecuación nuclear que represente la emisión de partículas β^- por el $^{241}_{94}Pu$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba una ecuación nuclear que represente la desintegración de un núcleo radiactivo para producir ^{58}Ni y un positrón.

25.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué tipo o tipos de desintegración radiactiva transforman el núcleo de un átomo en el de un elemento diferente, y qué tipo o tipos no lo hacen?

25.2 Estado natural de los isótopos radiactivos

El $^{209}_{83}Bi$ es el núclido estable que tiene el número atómico y número de masa más alto. Todos los núclidos conocidos siguientes en número atómico y número de masa, son radiactivos. El $^{238}_{92}U$ natural es radiactivo y se desintegra con pérdida de partículas α.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He$$

RECUERDE

que *núclido* es el término general para un átomo con determinados valores del número atómico y número de masa. Los diferentes núclidos de un mismo elemento se denominan *isótopos*.

El $^{234}_{90}$Th también es radiactivo; se descompone por emisión β^-.

$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta$$

El $^{234}_{91}$Pa se descompone también por emisión β^- para producir $^{234}_{92}$U que también es radiactivo.

$$^{234}_{91}\text{Pa} \longrightarrow {}^{234}_{92}\text{U} + {}^{0}_{-1}\beta$$

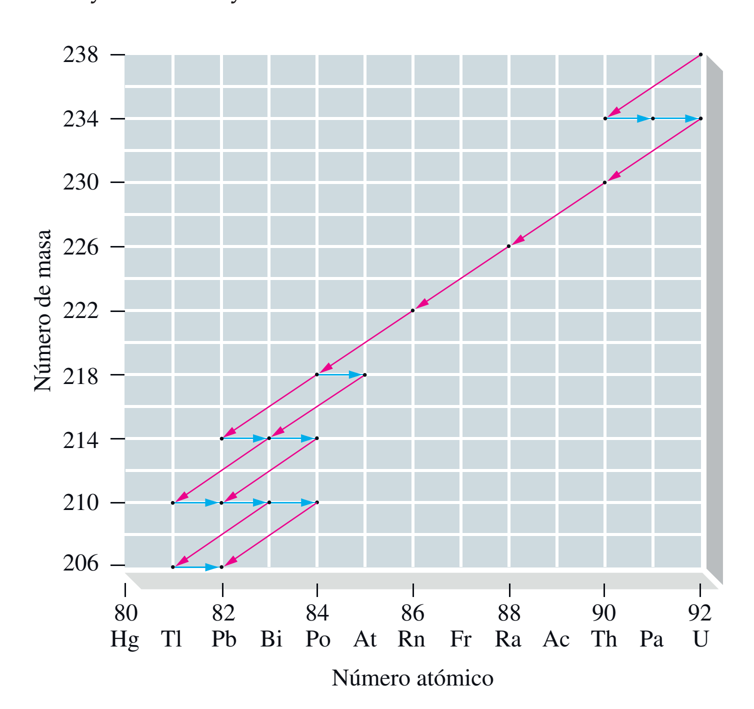
El término *hijo* se utiliza frecuentemente para describir los nuevos núclidos producidos por desintegración radiactiva. Así, el ^{234}Th es hijo del ^{238}U, el ^{234}Pa es hijo del ^{234}Th, y así sucesivamente.

La cadena de desintegración radiactiva que empieza con $^{238}_{92}$U continúa a través de una serie de etapas de emisión α y β^- hasta que termina con un isótopo estable de plomo, $^{206}_{82}$Pb. En la Figura 25.2 se muestra el esquema completo. Todos los núclidos radiactivos naturales de número atómico alto pertenecen a una de las tres **series de desintegración radiactiva**: la serie del *uranio* que se acaba de describir, la serie del *torio*, o la serie del *actinio.* (La serie del actinio, que en un principio se denominó actinio-uranio, empieza en realidad con el uranio-235.)

▲ **Marie Sklodowska Curie (1867-1934)**
Marie Curie compartió el premio Nobel de física en 1903 por sus estudios sobre los fenómenos de la radiación. En 1911 ganó el premio Nobel de química por su descubrimiento del polonio y el radio.

Aunque algunos de los hijos en el esquema de emisión natural radiactiva tienen vidas medias muy cortas, todas están presentes, porque se están formando y descomponiendo constantemente. Es probable que en el descubrimiento del radio por Marie Curie en 1898, solo estuviera presente aproximadamente un gramo de radio-226 en varias toneladas de mineral de uranio procesado. Sin embargo, tuvo éxito al aislarlo. El mineral también contenía una fracción de solo un miligramo de polonio, que fue capaz de detectarlo pero no de aislarlo.

Los esquemas de desintegración radiactiva pueden utilizarse para determinar la edad de las rocas y por tanto la edad de la Tierra (*véase* la Sección 25.5). La aparición de algunas sustancias radiactivas en el medio ambiente, también puede explicarse mediante las series de desintegración radiactiva. Los núclidos de ^{210}Po y ^{210}Pb se han detectado en el humo de los cigarrillos. Estos isótopos radiactivos proceden del ^{238}U que se encuentra en cantidades de trazas en los fosfatos de los fertilizantes utilizados en los campos de tabaco. Estos isótopos, emisores de partículas α, han estado implicados en la relación entre el humo de cigarrillos y el cáncer, y las enfermedades de corazón.



▲ FIGURA 25.2
La serie de desintegración radiactiva natural del $^{238}_{92}$U (serie del uranio)
Las flechas largas apuntando hacia abajo y hacia la izquierda corresponden a emisiones de partículas α. Las flechas horizontales cortas representan emisiones β^-. Otras series de desintegración natural comienzan con $^{232}_{90}$Th (serie del torio) y $^{235}_{92}$U (serie del actinio).

La radiactividad, que es tan frecuente entre los isótopos de número atómico alto, es un fenómeno relativamente raro entre los isótopos naturales más ligeros. Aún así, el ^{40}K es un isótopo radiactivo, como lo son el ^{50}V y el ^{138}La. El ^{40}K se descompone por emisión β^- y por captura de electrones.

$$^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad \text{y} \qquad {}^{40}_{19}\text{K} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$$

Cuando la Tierra se formó, el ^{40}K era mucho más abundante que ahora. Se cree que el alto contenido de argón en la atmósfera (0,934 por ciento en volumen y casi todo como ^{40}Ar) procede de la desintegración radiactiva del ^{40}K. Además del ^{40}K y ^{14}C (producido por radiación cósmica), los isótopos radiactivos más importantes de los elementos más ligeros se producen *artificialmente.*

25.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Justifique por qué el francio, el metal alcalino (grupo 1) más pesado, no se encuentra en los minerales que contienen los otros metales alcalinos y es también uno de los elementos más raros.

25.3 Reacciones nucleares y radiactividad inducida artificialmente

Ernest Rutherford descubrió que los átomos de un elemento pueden transformarse en átomos de otro elemento. El descubrimiento se produjo al bombardear núcleos de $^{14}_{7}$N con partículas α obteniéndose $^{17}_{8}$O y protones. De esta manera fue capaz de obtener protones separados de los núcleos atómicos. Este proceso puede representarse como

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{H} \qquad \textbf{(25.9)}$$

En la reacción (25.9), en lugar de desintegrarse espontáneamente un núcleo, éste debe chocar con otra partícula pequeña para inducir una reacción nuclear. El $^{17}_{8}$O es un isótopo natural *no radiactivo* del oxígeno (0,037 por ciento de abundancia natural). La situación con el $^{30}_{15}$P que también puede obtenerse por una reacción nuclear, es algo diferente.

En 1934, Irène Joliot-Curie (hija de Marie y Pierre Curie) y su marido Frédéric Joliot, al bombardear aluminio con partículas α, observaron la emisión de dos tipos de partículas: neutrones y positrones. Los Joliot observaron que cuando el bombardeo con partículas α se detenía, la emisión de neutrones también se detenía; sin embargo la emisión de positrones continuaba. Su conclusión fue que el bombardeo nuclear produce $^{30}_{15}$P, que sufre desintegración radiactiva por emisión de positrones.

$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^{1}_{0}\text{n}$$
$$^{30}_{15}\text{P} \longrightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{+1}\beta$$

El $^{30}_{15}$P fue el primer núclido radiactivo obtenido por medios artificiales. Actualmente, se han producido más de 1000 núclidos radiactivos y su número supera considerablemente al número de los no radiactivos (aproximadamente 280).

▲ **Iréne Joliot-Curie (1897-1956)**
Iréne Joliot-Curie y su marido Frédéric Joliot, compartieron el premio Nobel de química en 1935 por la producción artificial de núclidos radiactivos.

EJEMPLO 25.2 Ecuaciones para representar las reacciones nucleares

Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{56}Mn por bombardeo de ^{59}Co con neutrones.

Planteamiento

En este ejemplo se actúa de una manera parecida a la del Ejemplo 25.1: primero se escribe una ecuación nuclear incompleta con la información disponible. Debemos darnos cuenta también de que se produce una partícula junto con el ^{56}Mn. Para encontrar el número de masa (A) de la partícula desconocida, debemos restar el número de masa del átomo

(continúa)

de Mn del número de masa del átomo de Co y sumar la del neutrón que inicia la reacción. Así, para la partícula desconocida, $A = 59 + 1 - 56 = 4$. Restando el número atómico del Mn del número atómico del Co, se obtiene el número atómico de la partícula desconocida: $Z = 27 - 25 = 2$.

Resolución

La partícula desconocida debe tener $A = 4$ y $Z = 2$.; es una partícula α.

$$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{56}_{25}Mn + ^{4}_{2}He$$

Conclusión

Como el número atómico y número de masa debe ser igual en ambos lados de la ecuación nuclear ajustada, podemos identificar la partícula desconocida que ha sido emitida durante el bombardeo nuclear.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{147}Eu por bombardeo de ^{139}La con ^{12}C.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{124}I por bombardeo de ^{121}Sb con partículas α. También escriba una ecuación para la subsiguiente desintegración del ^{124}I por emisión de un positrón.

25.4 Elementos transuránidos

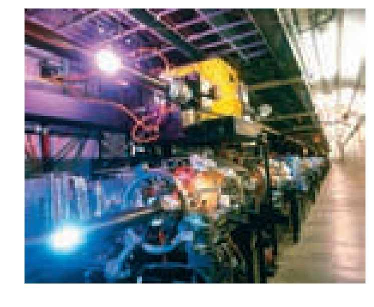
Hasta 1940, los únicos elementos conocidos eran los que existen en la naturaleza. En 1940, se obtuvo el primer elemento sintético por bombardeo de átomos de $^{238}_{92}U$ con neutrones. Primero se forma el núcleo inestable $^{239}_{92}U$. Después este núcleo se descompone por emisión de partículas β^- produciendo el elemento neptunio, con $Z = 93$.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U + \gamma$$
$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}\beta$$

El bombardeo con neutrones es una forma efectiva de producir reacciones nucleares porque estas partículas pesadas y sin carga, no son repelidas cuando se aproximan a los núcleos.

Desde 1940, se han sintetizado todos los elementos desde $Z = 93$ a 112, así como los elementos 114 y 116. Muchos de los nuevos elementos de número atómico alto se han formado por bombardeo de átomos transuránidos con los núcleos de elementos más ligeros. Por ejemplo, se produjo un isótopo del elemento $Z = 105$ por bombardeo de átomos de $^{249}_{98}Cf$ con núcleos de $^{15}_{7}N$.

$$^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \longrightarrow ^{260}_{105}Db + 4\,^{1}_{0}n \qquad \textbf{(25.10)}$$



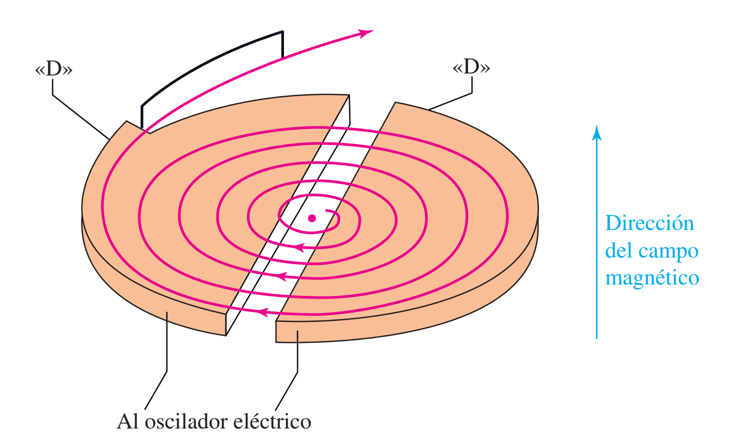
▲ Centro del Acelerador Lineal de Stanford (dispositivo de colisiones SLAC0 PEP-II). Los electrones (azul) y los positrones (rosa) circulan en sentidos opuestos a lo largo de dos anillos antes de ser forzados a colisionar. Estas colisiones producen grandes cantidades de partículas subatómicas (p. ej., «mesones β y anti-mesones β»).

Para llevar a cabo reacciones nucleares como la (25.10), se necesita bombardear núcleos atómicos con partículas energéticas. Estas partículas energéticas pueden obtenerse en un acelerador. En la Figura 25.3 se describe un tipo de acelerador conocido como ciclotrón.

Un *acelerador de partículas cargadas*, como su nombre indica, puede producir solamente haces de partículas cargadas como proyectiles (tales como $^{1}_{1}H^{+}$). En muchos casos, los neutrones son más efectivos como proyectiles para bombardeos nucleares. Los neutrones necesarios pueden generarse a su vez, mediante una reacción nuclear producida por un haz de partículas cargadas. En la siguiente reacción, $^{2}_{1}H$ representa un haz de deuterones (en realidad $^{2}_{1}H^{+}$) procedente de un acelerador.

$$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n$$

Otra importante fuente de neutrones para las reacciones nucleares es un reactor nuclear, como veremos en la Sección 25.8.



▲ FIGURA 25.3
El ciclotrón
Este tipo de acelerador consiste en dos cajas semicirculares, planas, huecas, denominadas *des* («D»), que se mantienen con cargas eléctricas opuestas. El conjunto completo se introduce dentro de un campo magnético. Las partículas que van a ser aceleradas se obtienen en forma de iones positivos en el centro de la abertura entre las «des». Entonces son atraídas dentro de la «de» con carga negativa y obligadas por el campo magnético a hacer un recorrido circular. Cuando las partículas dejan la «de» y entran en la abertura, las cargas eléctricas sobre las «des» se invierten, de forma que las partículas son atraídas por la «de» opuesta. Las partículas son aceleradas cuando pasan por la abertura y hacen un recorrido circular más amplio en la nueva «de». Este proceso se repite muchas veces hasta que las partículas adquieren la energía necesaria.

25.5 Velocidad de desintegración radiactiva

Podemos esperar que, con el tiempo, se desintegren todos los núcleos atómicos de un núclido radiactivo, pero es imposible predecir cuando lo hará cada núcleo. Aunque no podemos hacer predicciones para un átomo particular, podemos utilizar un método estadístico para hacer predicciones para un colectivo de átomos. Sobre la base de observaciones experimentales, se ha establecido la **ley de desintegración radiactiva.**

La velocidad de desintegración de un material radiactivo, denominada actividad, A, o velocidad de desintegración, *es directamente proporcional al número de átomos presentes.*

En términos matemáticos,

$$\text{velocidad de desintegración} \propto N \text{ y velocidad de desintegración} = A = \lambda N \qquad \textbf{(25.11)}$$

La actividad se expresa en átomos por unidad de tiempo, como átomos por segundo. N es el número de átomos en una muestra observada; λ es la **constante de desintegración**, que tiene unidades de tiempo^{-1}. Considere el caso de una muestra de 1 000 000 de átomos que se desintegra a la velocidad de 100 átomos por segundo. En este caso, $N = 1{,}0 \times 10^6$ y

$$\lambda = A/N = 100 \text{ átomos s}^{-1}/1{,}0 \times 10^6 \text{ átomos } = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La desintegración radiactiva es un proceso de *primer orden*. Para relacionarlo con la cinética de primer orden que estudiamos en el Capítulo 14, considere la actividad como una velocidad de reacción; el número de átomos, como la concentración de un reactivo; y la constante de desintegración, λ, con una constante de velocidad, k. Podemos llevar más allá esta correspondencia escribiendo una ley integrada de desintegración radiactiva y una relación entre la constante de desintegración y la **vida media** del pro-

ceso, el tiempo necesario para que se desintegre (desaparezca) la mitad de la muestra radiactiva.

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\lambda t \tag{25.12}$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \tag{25.13}$$

En estas ecuaciones, N_0 representa el número de átomos en un determinado momento inicial ($t = 0$); N_t es el número de átomos en un cierto tiempo, t; λ es la constante de desintegración y $t_{1/2}$ es la vida media.

Recuerde que la vida media de un proceso de primer orden (*véase* la Sección 14.5) es una *constante*. De esta forma, si la mitad de los átomos de una muestra radiactiva se desintegra en 2,5 min, el número de átomos que queda se reducirá a una cuarta parte del número original en 5,0 min, a una octava parte en 7,5 min, y así sucesivamente. Cuanto más corto es el tiempo de vida media, mayor es el valor de λ y más rápido es el proceso de desintegración. Las vidas medias de los núclidos radiactivos se encuentran en un intervalo de períodos de tiempo desde extremadamente cortos a muy largos, como indican los datos dados en la Tabla 25.1.

Puede estarse preguntando si la desintegración radiactiva depende de la temperatura, como las reacciones químicas de primer orden,. En el Capítulo 14 vimos que un factor determinante de la velocidad de una reacción química es la altura de la barrera de energía entre reactivos y productos (la energía de activación). Cuanto más alta es la temperatura, mayor es el número de moléculas que pueden remontar esa barrera como resultado de colisiones y la reacción es más rápida. Aunque también hay una barrera de energía que confina las partículas nucleares en el núcleo, las colisiones moleculares no aportan ninguna energía a las partículas nucleares. Además, en la desintegración radiactiva, las partículas nucleares no se escapan del núcleo remontando una barrera de energía, lo hacen por efecto túnel. Por tanto, las velocidades de desintegración radiactiva son independientes de la temperatura.

TABLA 25.1 Vidas medias de algunos núclidos

Núclido	Vida media[a]	Núclido	Vida media[a]	Núclido	Vida media[a]
$^{3}_{1}H$	12,26 a	$^{40}_{19}K$	$1{,}25 \times 10^{9}$ a	$^{214}_{84}Po$	$1{,}64 \times 10^{-4}$ s
$^{14}_{6}C$	5730 a	$^{80}_{35}Br$	17,6 min	$^{222}_{86}Rn$	3,823 d
$^{13}_{8}O$	$8{,}7 \times 10^{-3}$ s	$^{90}_{38}Sr$	27,7 a	$^{226}_{88}Ra$	$1{,}60 \times 10^{3}$ a
$^{28}_{12}Mg$	21 h	$^{131}_{53}I$	8,040 d	$^{234}_{90}Th$	24,1 d
$^{32}_{15}P$	14,3 d	$^{137}_{55}Cs$	30,23 a	$^{238}_{92}U$	$4{,}51 \times 10^{9}$ a
$^{35}_{16}S$	88 d				

[a]s, segundo; min, minuto; h, hora; d, día; a, año.

EJEMPLO 25.3 Utilización del concepto de vida media y la ley de desintegración radiactiva para describir la velocidad de desintegración radiactiva

El isótopo de fósforo que se incluye en la Tabla 25.1, ^{32}P, se utiliza en estudios bioquímicos para determinar los caminos seguidos por los átomos de fósforo en los organismos vivos. Su presencia se detecta mediante su emisión de partículas β^{-}. **(a)** ¿Cuál es la constante de desintegración para el ^{32}P, expresada en unidades s^{-1}? **(b)** ¿Cuál es la actividad de una muestra de 1,00 mg de ^{32}P (es decir, cuántos átomos de ^{32}P se desintegran por segundo)? **(c)** Aproximadamente, ¿qué masa de la muestra original de 1,00 mg de ^{32}P permanecerá después de 57 días? (*véase* la Tabla 25.1) **(d)** ¿Cuál será la velocidad de desintegración radiactiva después de 57 días?

Planteamiento

Para resolver este tipo de problemas, es necesario determinar la constante de desintegración de las especies radiactivas, λ, que está relacionada con el concepto de vida media a través de la Ecuación (25.13). Después de determinar la constante de desintegración a partir de la vida media de la muestra, puede utilizarse para determinar la actividad para el apartado **(b)**.

Resolución

(a) Podemos determinar λ a partir de $t_{1/2}$ con la Ecuación (25.13). El primer resultado que obtenemos tiene unidades d^{-1}. Debemos convertir esta unidad a h^{-1}, min^{-1} y s^{-1}.

$$\lambda = \frac{0{,}693}{14{,}3 \text{ d}} \times \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 5{,}61 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

(b) Primero vamos a encontrar el número de átomos, N, en 1,00 mg de ^{32}P.

$$N(\text{átomos } ^{32}\text{P}) = 0{,}00100 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } ^{32}\text{P}}{32{,}0 \text{ g}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{32}\text{P}}{1 \text{ mol } ^{32}\text{P}} = 1{,}88 \times 10^{19} \text{ átomos } ^{32}\text{P}$$

Después, podemos multiplicar este número por la constante de desintegración para obtener la actividad o velocidad de desintegración.

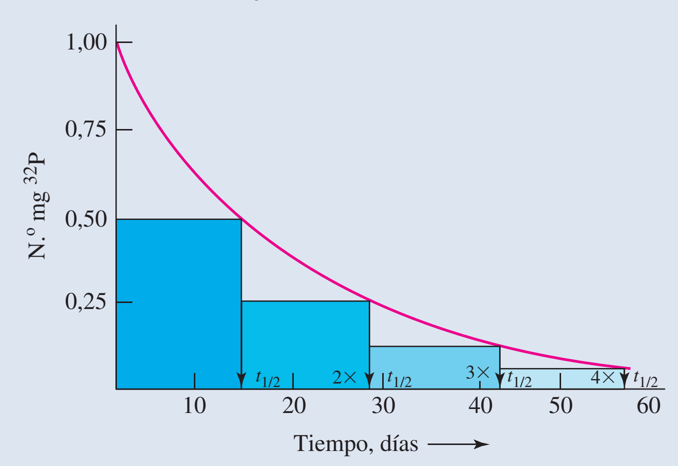
$$\text{actividad} = \lambda N = 5{,}61 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \times 1{,}88 \times 10^{19} \text{ átomos} = 1{,}05 \times 10^{13} \text{ átomos/s}$$

(c) Un período de 57 días es 57/14,3 = 4,0 vidas medias. Como se muestra en la Figura 25.4, la cantidad de material radiactivo disminuye a la mitad por cada vida media. La cantidad que queda es $\left(\frac{1}{2}\right)^4$ de la cantidad original.

$$? \text{ mg } ^{32}\text{P} = 1{,}00 \text{ mg} \times \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 1{,}00 \text{ mg} \times \frac{1}{16} = 0{,}063 \text{ mg } ^{32}\text{P}$$

(d) La actividad es directamente proporcional al número de átomos radiactivos que quedan (actividad = λN), y el número de átomos es directamente proporcional a la masa de ^{32}P. Cuando la masa del ^{32}P ha disminuido hasta hacerse dieciséis veces menor que su masa original, el número de átomos de ^{32}P también disminuye dieciséis veces, y la velocidad de desintegración es dieciséis veces menor que la actividad original.

$$\text{velocidad de desintegración} = \frac{1}{16} \times 1{,}05 \times 10^{13} \text{ átomos/s} = 6{,}56 \times 10^{11} \text{ átomos/s}$$



▲ FIGURA 25.4
Desintegración radiactiva de una muestra hipotética de ^{32}P. Ilustración del Ejemplo 25.3

Conclusión

El isótopo de fósforo-32 es un radionúclido ideal para utilizarlo ya que su vida media es corta. Este tiempo es suficientemente largo para llevar a cabo experimentos, pero tiempos suficientemente cortos para que su eliminación no sea un problema serio. Vemos en este ejemplo que después de 57 días, permanece aproximadamente el 6 por ciento de la masa original de fósforo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ^{131}I es un emisor β^- utilizado como marcador en ensayos inmunoradiológicos en sistemas biológicos. Utilice la Tabla 25.1 para determinar **(a)** la constante de desintegración en s^{-1}; **(b)** la actividad de una muestra de 2,05 mg de ^{131}I; **(c)** el porcentaje de ^{131}I que queda después de 16 días; y **(d)** la velocidad de emisión β^- después de 16 días.

EJEMPLO PRÁCTICO B: El ^{223}Ra tiene una vida media de 11,4 días. ¿Cuánto tiempo tardará una muestra de ^{223}Ra en disminuir su actividad hasta el 1,0 por ciento de su valor actual?

25.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Por qué los núclidos radiactivos con vidas medias intermedias son generalmente más peligrosos que aquéllos que tienen vidas medias extremadamente cortas o extremadamente largas?

Datación con carbono radiactivo

En la alta atmósfera se forma $^{14}_{6}C$ a velocidad constante por bombardeo de $^{14}_{7}C$ con neutrones.

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

Los neutrones son producidos por los rayos cósmicos. El $^{14}_{6}C$ se desintegra con emisión β^-.

En los organismos vivos, los compuestos que contienen carbono mantienen un equilibrio con el ^{14}C de la atmósfera. Es decir, estos organismos sustituyen los átomos de ^{14}C que han sufrido la desintegración radiactiva con átomos «frescos» de ^{14}C a través de interacciones con el medio ambiente. El isótopo ^{14}C es radiactivo y tiene una vida media de 5730 años. La actividad correspondiente al ^{14}C que está en equilibrio con el medio

EJEMPLO 25.4 La ecuación integrada de velocidad aplicada a la desintegración radiactiva: datación con carbono radiactivo

Un objeto de madera encontrado en un enterramiento indio se somete a la datación con carbono radiactivo. La actividad asociada con su contenido en ^{14}C es 10 des min^{-1} g^{-1}. ¿Cuál es la edad del objeto, en otras palabras, el tiempo transcurrido desde que el árbol fue cortado?

Planteamiento

La solución necesita tres Ecuaciones: (25.11), (25.12) y (25.13).

Resolución

La Ecuación (25.13) se utiliza para determinar la constante de desintegración.

$$\lambda = \frac{0{,}693}{5730\ y} = 1{,}21 \times 10^{-4}\ y^{-1}$$

A continuación, utilizamos la Ecuación (25.11) para relacionar el número real de átomos: N a $t = 0$ (el tiempo en el que desapareció el equilibrio del ^{14}C) y N_t en el tiempo t (el tiempo presente). Como se trata a continuación, la actividad justo antes de desaparecer el equilibrio del ^{14}C era 15 des min^{-1} g^{-1}, y en el momento de la medida es 10 des min^{-1} g^{-1}. Los números correspondientes de átomos son iguales a estas actividades divididas por λ.

$$N_0 = A_0/\lambda = 15/\lambda \quad y \quad N_t = A_t/\lambda = 10/\lambda$$

Finalmente, sustituimos en la Ecuación (25.12).

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = \ln\frac{10/\lambda}{15/\lambda} = \ln\frac{10}{15} = -(1{,}21 \times 10^{-4}\ y^{-1})t$$

$$-0{,}41 = -(1{,}21 \times 10^{-4}\ y^{-1})t$$

$$t = \frac{0{,}41}{1{,}21 \times 10^{-4}\ y^{-1}} = 3{,}4 \times 10^{3}\ y$$

Conclusión

En el ejemplo anterior, observamos que la actividad depende de la cantidad de materia. Por tanto, el resultado de la datación con carbono radiactivo depende del conocimiento de la actividad en el momento en el que se interrumpe el equilibrio entre ^{14}C y los otros isótopos de carbono no radiactivos. Si en el momento del equilibrio en que se destruyó la actividad fue de 14 des min^{-1} g^{-1}, determinaríamos que la edad del objeto es de $2{,}8 \times 10^3$ años, que tiene aproximadamente un 17 por ciento de error.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la edad de una momia, sabiendo que la actividad del ^{14}C es 8,5 des min^{-1} g^{-1}?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál sería la actividad actual, en des min^{-1} g^{-1}, de un objeto de madera supuestamente de 1100 años de edad?

◄ Los restos de un hombre congelado en un glaciar de los Alpes austriacos han sido datados por el método del carbono radiactivo en 5300 años de antigüedad.

ambiente es aproximadamente 15 desintegraciones por minuto (des/min) por gramo de carbono. Cuando un organismo muere, (por ejemplo, cuando un árbol se corta), este equilibrio se rompe y la velocidad de desintegración disminuye porque el organismo muerto ya no absorbe nuevos átomos de ^{14}C. A partir de la medida de la velocidad de desintegración algún tiempo después, podemos estimar la edad, es decir, el tiempo transcurrido desde que se ha interrumpido el equilibrio del ^{14}C.

La edad de la Tierra

▲ Una roca lunar que ha sido datada radiométricamente en alrededor de 4600 millones de años de antigüedad.

El esquema de la desintegración radiactiva natural de la Figura 25.2 sugiere que el destino final que espera a todo el $^{238}_{92}U$ que se encuentra en la naturaleza, es convertirse en plomo. Los minerales de uranio que se encuentran en la naturaleza siempre llevan asociado algo de plomo no radiactivo formado por desintegración radiactiva. A partir de la razón de las masas de $^{206}_{82}Pb$ a $^{238}_{92}U$ en estos minerales, es posible estimar la edad de la roca ígnea que contiene este mineral. Se entiende por edad de la roca el tiempo transcurrido desde que el magma fundido se solidificó para formar la roca. Una suposición de este método es que el núclido radiactivo inicial, los núclidos estables finales, y todos los productos de una serie de desintegración permanecen en la roca. Otra suposición es que todo el plomo presente inicialmente en la roca estaba formado por varios isótopos de plomo con sus abundancias naturales actuales.

La vida media del $^{238}_{92}U$ es $4{,}5 \times 10^9$ años. De acuerdo con el esquema de desintegración natural de la Figura 25.2, el cambio fundamental que ocurre cuando los átomos de $^{238}_{92}U$ y sus hijos pasan a través de la secuencia completa de etapas es

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + 8\,{}^{4}_{2}He + 6\,{}^{0}_{-1}\beta$$

La secuencia de la desintegración $^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb$ tiene 14 etapas. Sin embargo, la primera etapa tiene una vida media mucho más larga que cualquiera de las otras etapas de la serie. Entonces, puede pensarse que esta primera etapa es la determinante de la velocidad, siendo las etapas sucesivas más «rápidas». Como se trató en el Capítulo 14, en la velocidad global, podemos despreciar el efecto de las etapas rápidas, que tienen lugar después de la etapa lenta, siendo ésta la etapa la determinante de la velocidad. Por tanto, la vida media del ^{238}U es prácticamente igual al tiempo necesario para convertir la mitad del ^{238}U inicial al isótopo ^{206}Pb. Descontando la masa de las partículas β^- podemos ver que, por cada 238 g de uranio que sufre la desintegración completa, se producen 206 g de plomo y 32 g de helio.

Suponga que, en una roca hipotética que no contiene plomo inicialmente, se hubiera desintegrado 1,000 g de $^{238}_{92}U$ en el tiempo de una vida media, $4{,}51 \times 10^9$ años. Al final de este tiempo se debería haber desintegrado una cantidad de 0,500 g de $^{238}_{92}U$ y deberían quedar otros 0,500 g. La cantidad de $^{206}_{82}Pb$ presente en la roca debería ser

$$0{,}500 \text{ g } {}^{238}_{92}U \times \frac{206 \text{ g } {}^{206}_{82}Pb}{238 \text{ g } {}^{238}_{92}U} = 0{,}433 \text{ g } {}^{206}_{82}Pb$$

La razón plomo-206 a uranio-238 en la roca debería ser

$$^{206}_{82}Pb/{}^{238}_{92}U = 0{,}433/0{,}500 = 0{,}866$$

Si la razón de masas $^{206}_{82}Pb/{}^{238}_{92}U$ es menor de 0,866, la edad de la roca es menor de una vida media del $^{238}_{92}U$. Una razón mayor indica una edad mayor para la roca. Las mejo-

res estimaciones de la edad de las rocas más antiguas y presumiblemente de la Tierra misma, son aproximadamente de 4,5 × 10^9 años. Estas estimaciones se basan en la razón $^{206}_{82}Pb/^{238}_{92}U$ y en las razones de otros pares de isótopos de las series de desintegración radiactiva natural.

Datación radiactiva moderna (geocronología)

Las técnicas de datación radiactiva moderna utilizan la espectrometría de masas para analizar núclidos padres o hijos, o ambos. Un espectrómetro de masas (descrito en el Capítulo 2) puede utilizarse para determinar la cantidad de los diferentes isótopos encontrados en materiales geológicos (p. ej., en las rocas), y estos datos pueden utilizarse para calcular la edad del material. Una pareja determinada de isótopos utilizados normalmente en datación de materiales geológicos es el potasio-40 y el argón-40. El potasio-40 es radiactivo y realiza principalmente emisión β hasta calcio-40; sin embargo, algo de potasio-40 realiza captura de electrones y se descompone hasta argón-40. Se han hecho intentos para mejorar la datación radiactiva para la pareja (potasio-40)-(calcio-40), pero no es posible en la actualidad debido a la gran abundancia natural del calcio.

Vamos a examinar cómo pueden utilizarse las parejas de isótopos para determinar la edad del material geológico. Volvemos a reescribir la Ecuación (25.12) como

$$N = N_0 e{-}\lambda t \qquad \textbf{(25.14)}$$

donde N es el número de átomos presentes actualmente, N_0 es el número inicial de átomos a $t = 0$, y λ es la constante de desintegración para el ^{40}K. Puesto que desconocemos cuántos átomos están presentes a $t = 0$, podemos determinarlos sabiendo que

$$N_0 = N + D \qquad \textbf{(25.15)}$$

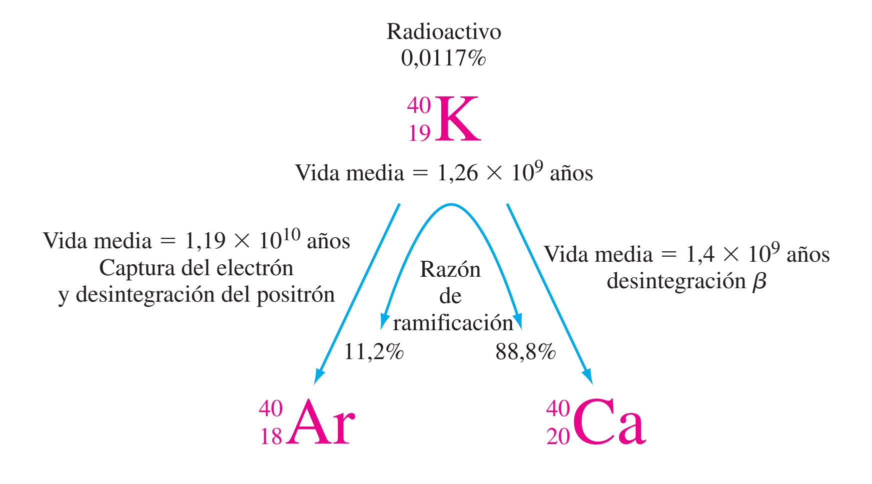
donde D es el número de átomos hijos, es decir, los átomos que resultan de la desintegración de un isótopo. Un ejemplo de átomo hijo es el ^{40}Ar, que es un átomo hijo del ^{40}K. Combinando las Ecuaciones (25.14) y (25.15) y buscando la solución para t, tenemos

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{D}{N} + 1\right) \qquad \textbf{(25.16)}$$

La Ecuación (25.16) no tiene en cuenta la presencia de átomos hijos, D_0, que pueden estar presentes $t = 0$. Para tener en cuenta esto, reescribimos la Ecuación (25.16) como

$$t = \frac{1}{\lambda}\ln\left(\frac{D_t - D_0}{N} + 1\right) \qquad \textbf{(25.17)}$$

donde D_t son los átomos hijos totales en el momento actual. La Ecuación (25.17) no puede utilizarse en su forma actual para determinar con exactitud la edad geológica. Para determinar exactamente la edad geológica, debemos considerar la desintegración por ramificación. La desintegración por ramificación tiene lugar cuando un isótopo puede desintegrarse hasta otros núclidos a través de diferentes caminos. La figura de debajo ilustra la ramificación para el potasio-40. Cuando se tiene en cuenta la ramificación, obtenemos



$$t = \frac{1}{\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta} \ln\left[\frac{^{40}\mathrm{Ar}_{\mathrm{rad}}}{^{40}\mathrm{K}}\left(\frac{\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta}{\lambda_\varepsilon} + 1\right)\right] \tag{25.18}$$

donde λ_ε es la constante de desintegración para la rama de captura de electrones de la desintegración del ^{40}K, y λ_β es la constante de desintegración para la rama de la desintegración β. $^{40}Ar_{rad}$ es el argón-40 producido por la desintegración del potasio-40 y corregido por la presencia de argón-40 atmosférico atrapado. Para deducir la Ecuación (25.18) se hacen varias simplificaciones. La simplificación que probablemente causa más problemas es que la fuente de argón está en la muestra. El argón puede proceder de la desintegración del potasio-40, puede proceder del argón atmosférico, o puede proceder de una mezcla en la que es posible identificar y restar el argón-40 atmosférico que contamina la muestra.

25.6 Energías implicadas en las reacciones nucleares

Para describir el cambio de energía que acompaña a una reacción nuclear debemos utilizar la equivalencia masa-energía obtenida por Albert Einstein:

$$E = mc^2 \tag{25.19}$$

RECUERDE
que la masa en la Ecuación (25.19) es la masa en reposo de la partícula, como se discutió en la Sección 8.3.

En un proceso, un cambio de energía va siempre acompañado por un cambio de masa y la constante que los relaciona es el cuadrado de la velocidad de la luz. En las reacciones químicas los cambios de energía son tan pequeños que los cambios de masa no son detectables (aunque sin embargo son reales). De hecho, en una reacción química basamos el ajuste de ecuaciones y los cálculos estequiométricos en el principio de conservación de la masa (no cambia). En las reacciones nucleares, las energías son órdenes de magnitud mayores que en las reacciones químicas. Se producen cambios perceptibles de la masa.

Si conocemos las masas exactas de los átomos, podemos calcular la energía de una reacción nuclear con la Ecuación (25.19). El término m es el cambio neto de masa, en kilogramos, c se expresa en metros por segundo y la energía resultante se obtiene en julios. Otra unidad habitual de expresar la energía nuclear es el megaelectronvoltio (MeV). (Recuerde la equivalencia de la Sección 25.1, $1\ \mathrm{eV} = 1{,}6022 \times 10^{-19}$ J.)

$$1\ \mathrm{MeV} = 1{,}6022 \times 10^{-13}\ \mathrm{J} \tag{25.20}$$

La Ecuación (25.20) es un factor de conversión entre megaelectronvoltios y julios. También es útil un factor de conversión entre unidades de masa atómica (u) y julios (J). Podemos establecer esta relación determinando la energía asociada con una masa de 1 u. Vamos a basar nuestro cálculo en el carbono-12 y observe que 1 u es exactamente $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de carbono-12. Podemos calcular la masa, en gramos, correspondiente a 1 u de la siguiente manera:

$$1\ \mathrm{u} \times \frac{1\ \text{átomo}\ ^{12}\mathrm{C}}{12\ \mathrm{u}} \times \frac{1\ \mathrm{mol}\ ^{12}\mathrm{C}}{6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{átomos}\ ^{12}\mathrm{C}} \times \frac{12\ \mathrm{g}}{1\ \mathrm{mol}\ ^{12}\mathrm{C}} = 1{,}6606 \times 10^{-24}\ \mathrm{g}$$

Convirtiendo este valor de m en kilogramos y utilizándolo en la Ecuación (25.19), resulta

$$E = 1\ \mathrm{u} \times \frac{1{,}6606 \times 10^{-24}\ \mathrm{g}}{\mathrm{u}} \times \frac{1\ \mathrm{kg}}{1000\ \mathrm{g}} \times (2{,}9979 \times 10^8)^2 \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}^2} = 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \mathrm{J}$$

Por tanto, el equivalente de energía de 1 u es

$$1\ \text{unidad de masa atómica (u)} = 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \mathrm{J} \tag{25.21}$$

Finalmente, para expresar esta energía en MeV,

$$1\ \text{unidad de masa atómica (u)} = 1{,}4924 \times 10^{-10}\ \mathrm{J} \times \frac{1\ \mathrm{MeV}}{1{,}6022 \times 10^{-13}\ \mathrm{J}} = 931{,}5\ \mathrm{MeV} \tag{25.22}$$

Utilizamos estos factores de conversión en el Ejemplo 25.5, junto con el principio de que la razón masa total/energía de los productos de una reacción nuclear es igual a la razón masa total/energía de los reactivos. Las masas necesarias para los cálculos en las reacciones nucleares son masas *nucleares*. La relación entre una masa nuclear y la masa de un núclido (masa atómica), es

$$\text{masa nuclear} = \text{masa (atómica) del núclido} - \text{masa de los electrones extranucleares}$$

EJEMPLO 25.5 Cálculo de la energía de una reacción nuclear con la relación masa-energía

¿Cuál es la energía, expresada en julios y en megaelectronvoltios, asociada con la emisión α del ^{238}U?

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Las masas (atómicas) de los núclidos en unidades de masa atómica (u) son, a partir de la Tabla D.5 en el Apéndice D:

$$^{238}_{92}\text{U} = 238{,}0508\ \text{u} \qquad {}^{234}_{90}\text{Th} = 234{,}0437\ \text{u} \qquad {}^{4}_{2}\text{He} = 4{,}0026\ \text{u}$$

Planteamiento

El concepto clave aquí es que, durante una reacción nuclear, una pérdida o ganancia de masa se compensa con una ganancia o pérdida de energía. Necesitamos determinar la pérdida o ganancia de masa y después utilizar los factores de conversión (25.21) y (25.22) para convertir la pérdida o ganancia de masa a la cantidad correspondiente de energía.

Resolución

A continuación se muestra el cambio neto de masa que acompaña a la desintegración de un único núcleo de ^{238}U. Observe que las masas de los electrones extranucleares no entran en el cálculo del cambio neto de masa.

$$\begin{aligned}\text{Cambio de masa} &= \text{masa nuclear de } {}^{234}_{90}\text{Th} + \text{masa nuclear de } {}^{4}_{2}\text{He} - \text{masa nuclear de } {}^{238}_{92}\text{U}\\ &= [234{,}0437\ \text{u} - (90 \times \text{masa e}^-)] + [4{,}0026\ \text{u} - (2 \times \text{masa e}^-)] - [238{,}0508\ \text{u} - (92 \times \text{masa e}^-)]\\ &= 234{,}0437\ \text{u} + 4{,}0026\ \text{u} - 238{,}0508\ \text{u} - 92 \times \text{masa e}^- + 92 \times \text{masa e}^-\\ &= -0{,}0045\ \text{u}\end{aligned}$$

Podemos utilizar esta pérdida de masa y los factores de conversión (25.21) y (25.22) para escribir

$$E = -0{,}0045\ \text{u} \times \frac{1{,}49 \times 10^{-10}\ \text{J}}{\text{u}} = -6{,}7 \times 10^{-13}\ \text{J}$$

o

$$E = -0{,}0045\ \text{u} \times \left(\frac{931{,}5\ \text{MeV}}{\text{u}}\right) = -4{,}2\ \text{MeV}$$

Conclusión

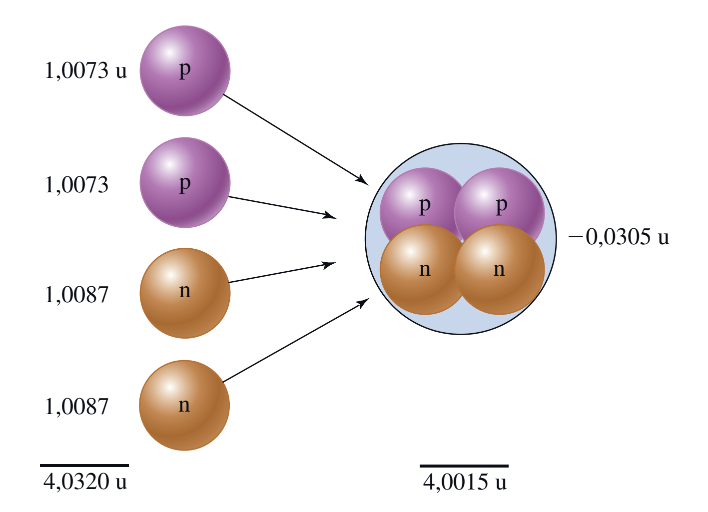
El signo negativo indica que en la reacción nuclear se desprende energía. Es la energía cinética de la partícula α que se emite. Observe que, en los cálculos de una ecuación nuclear, puede utilizar tanto las masas nucleares como las de los núclidos (atómicas). El cambio de masa será el mismo en los dos casos porque las masas de los electrones se cancelan.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es la energía asociada con la emisión α del ^{146}Sm (145,913053 u) a ^{142}Nd (141,907719 u)? Utilice 4,002603 u como la masa atómica de ^{4}He.

EJEMPLO PRÁCTICO B: La desintegración del ^{222}Rn por emisión de partículas α va acompañada de la pérdida de 5,590 MeV de energía. ¿Qué cantidad de masa, en unidades de masa atómica (u), se convierte en energía en este proceso?

La Figura 25.5 plantea la formación del núcleo de un átomo de $^{4}_{2}He$ a partir de dos protones y dos neutrones. En este proceso hay un *defecto de masa* de 0,0305 u. Es decir, la masa de un núcleo de $^{4}_{2}He$ determinada experimentalmente es 0,0305 u *menor* que la masa total de dos protones y dos neutrones. Esta masa «perdida» se libera como energía. Podemos demostrar mediante la expresión (25.22), que 0,0305 u de masa es equivalente a una energía de 28,4 MeV. Como esta es la energía que se libera al formarse un núcleo de $^{4}_{2}He$, podemos llamar a esta energía, **energía de enlace nuclear**. Visto de otra manera, un núcleo de $^{4}_{2}He$ tendría que absorber 28,4 MeV para conseguir la separación de sus

▶ Los nucleones son partículas nucleares: protones y neutrones.



▲ FIGURA 25.5
Energía de enlace nuclear en el $^{4}_{2}$He
La masa de un núcleo de helio $^{4}_{2}$He es 0,0305 u (unidad de masa atómica) menor que la suma de las masas de dos protones y dos neutrones. La energía equivalente a esta pérdida de masa (llamada defecto de masa) es la energía nuclear que mantiene las partículas nucleares unidas entre sí.

◀ Solo se conocen cuatro fuerzas: la gravedad, las fuerzas electromagnéticas, la fuerza nuclear débil, y la fuerza nuclear fuerte. Las fuerzas nucleares actúan solo dentro de un núcleo, mientras que la gravedad y las fuerzas electromagnéticas (EM) pueden actuar a distancias prácticamente infinitas.

protones y neutrones. Si consideramos que la energía de enlace está repartida igualmente entre los dos protones y los dos neutrones en el $^{4}_{2}$He, obtenemos la energía de enlace de 7,10 MeV por nucleón.

Vamos a calcular la energía de enlace por nucleón en los elementos siguientes: carbono-12, hierro-56 y uranio-235. Para el carbono-12 se calcula primero el cambio de masa:

$$\begin{aligned}\text{cambio de masa} &= [(6 \times \text{masa del átomo } ^{1}\text{H}) + (6 \times \text{masa del neutrón})] - \text{masa del átomo } ^{12}\text{C}\\ &= [6 \times 1{,}007825\ \text{u} + 6 \times 1{,}008665\ \text{u}] - 12{,}0000\ \text{u}\\ &= 0{,}09894\ \text{u}\end{aligned}$$

Las masas del protón y del neutrón se obtuvieron del Apéndice D. El siguiente paso es convertir esto en la energía de enlace por nucleón:

$$\text{energía de enlace por nucleón} = \frac{0{,}09894\ \text{u} \times \dfrac{931{,}5\ \text{MeV}}{\text{u}}}{12\ \text{nucleones}} = 7{,}680\ \text{MeV/nucleón}$$

Para el hierro-56 obtenemos que la energía de enlace por nucleón es

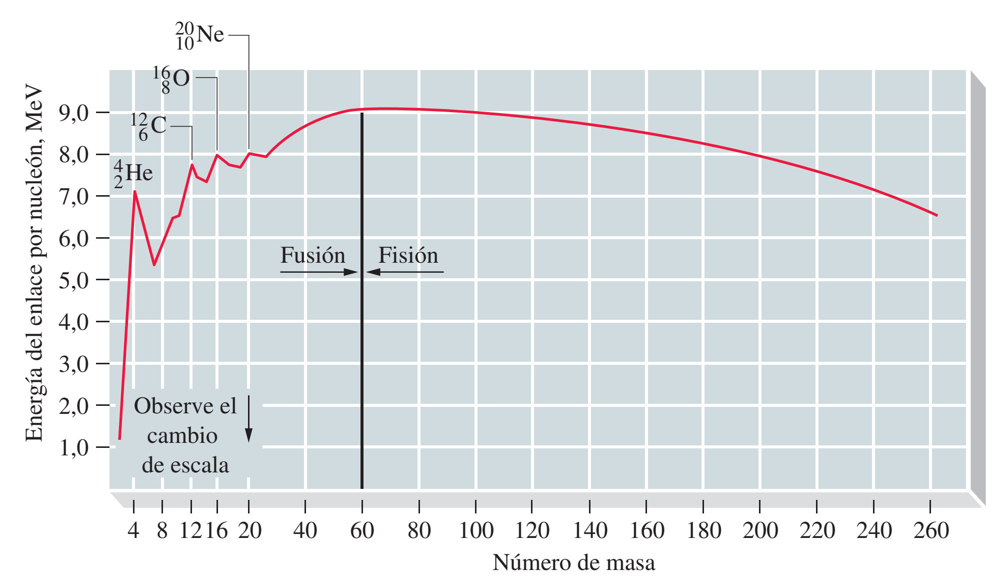
$$\text{energía de enlace por nucleón} = \frac{0{,}52846\ \text{u} \times \dfrac{931{,}5\ \text{MeV}}{\text{u}}}{56\ \text{nucleones}} = 8{,}790\ \text{MeV/nucleón}$$

y para el uranio-235 es

$$\text{energía de enlace por nucleón} = \frac{1{,}921507\ \text{u} \times \dfrac{931{,}5\ \text{MeV}}{\text{u}}}{235\ \text{nucleones}} = 7{,}591\ \text{MeV/nucleón}$$

En este punto, observamos que el hierro-56 tiene la mayor energía de enlace por nucleón, lo que significa que se necesita más energía para separar los nucleones del hierro-56 que los del carbono-12 y uranio-235. En otras palabras, el hierro-56 es más estable que los otros dos elementos.

La Figura 25.6 indica que la energía de enlace máxima por nucleón se encuentra en un núcleo con masa de aproximadamente 60. Este hallazgo conduce a dos conclusiones interesantes: (1) si los núcleos pequeños se combinan para dar un núcleo más pesado (hasta alrededor de $A = 60$), la energía de enlace por nucleón aumenta y cierta cantidad de masa se convierte en energía. La reacción nuclear es muy exotérmica. Este proceso de



▲ FIGURA 25.6
Energía media de enlace por nucleón en función del número de masa

fusión sirve como base a la bomba de hidrógeno. (2) Para los núcleos con número de masa por encima de 60, la adición de nucleones al núcleo debería requerir un gasto de energía (puesto que la energía de enlace por nucleón disminuye). Sin embargo, la *desintegración* de los núcleos más pesados en otros más ligeros, va acompañada por liberación de energía. Este proceso de *fisión* nuclear sirve como base a la bomba atómica y a los reactores de energía nuclear convencionales. Si bien la fusión y la fisión nuclear se tratará después, vamos a ver la información que proporciona la Figura 25.6 sobre el asunto de la estabilidad nuclear.

25.7 Estabilidad nuclear

Probablemente se le han ocurrido muchas preguntas al describir los procesos de desintegración nuclear: ¿por qué algunos núcleos radiactivos se descomponen por emisión α, otros por emisión β^-, y así sucesivamente? ¿Por qué los elementos más ligeros tienen tan pocos núclidos radiactivos naturales, mientras que los elementos más pesados parecen tener todos los núclidos radiactivos?

La primera clave para responder a estas cuestiones procede de la Figura 25.6, donde están señalados concretamente algunos núclidos. Estos núclidos tienen energías de enlace por nucleón más altas que sus vecinos. Sus núcleos son especialmente estables. Esta observación es consistente con una teoría de la estructura nuclear conocida como *teoría de capas.* Se cree que en la formación de un núcleo los protones y neutrones ocupan una serie de capas nucleares. Este proceso es análogo a la construcción de la estructura electrónica de un átomo por adición sucesiva de electrones a las capas electrónicas. De la misma forma que en el proceso de aufbau (de llenado de electrones) se producen periódicamente configuraciones electrónicas de estabilidad excepcional, así algunos núcleos adquieren una estabilidad especial cuando las capas nucleares están completas. Esta condición de estabilidad especial de un núcleo atómico se produce para unos determinados números de protones y neutrones, conocidos como **números mágicos** (*véase* la Tabla 25.2).

TABLA 25.2 Números mágicos en la estabilidad nuclear

Número de protones	Número de neutrones
2	2
8	8
20	20
28	28
50	50
82	82
114	126
	184

Otra observación en relación a los núcleos es que la situación más común entre los núcleos estables es para números *par* de protones y de neutrones. Hay muchos menos núcleos estables con números impar de protones y neutrones. En la Tabla 25.3 se resume la relación entre el número de protones (Z), el número de neutrones (N), y la estabilidad de los isótopos. En particular observe que los átomos estables con la combinación Z impar-N impar son muy escasos. Esta combinación se encuentra únicamente en los núclidos $^{2}_{1}$H, $^{6}_{3}$Li, $^{10}_{5}$B y $^{14}_{7}$N. Otra observación es que los elementos con número atómico *impar*

TABLA 25.3 Distribución de los núclidos estables naturales

Combinación	Número de núclidos
Z par-N par	163
Z par-N impar	55
Z impar-N par	50
Z impar-N impar	4

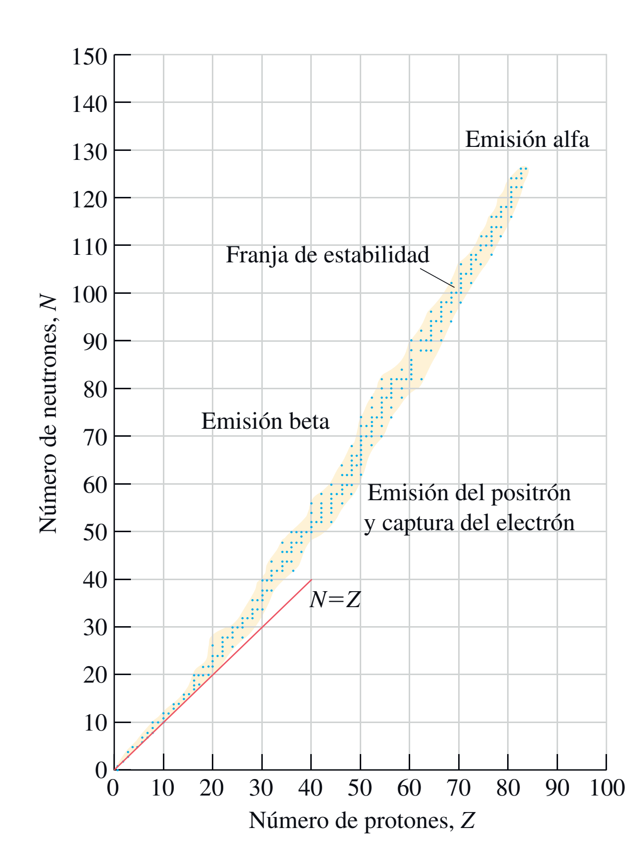
generalmente solo tienen uno o dos isótopos estables, mientras que los de número atómico *par* tienen varios. Así, el F ($Z = 9$) y el I ($Z = 53$) tienen solo un núclido estable cada uno, y el Cl ($Z = 17$) y el Cu ($Z = 29$) tienen dos cada uno. Por otra parte, el O ($Z = 8$) tiene tres y el Ca ($Z = 20$) tiene seis.

Se cree que los neutrones proporcionan una fuerza nuclear de unión entre protones y neutrones formando una unidad estable. Sin los neutrones, las fuerzas electrostáticas de repulsión entre protones cargados positivamente harían que el núcleo estallara. Para los elementos con números atómicos más bajos (hasta aproximadamente $Z = 20$), el número de neutrones necesario para un núcleo estable es aproximadamente igual al número de protones, por ejemplo, ${}^{4}_{2}He$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{16}_{8}O$, ${}^{28}_{14}Si$, ${}^{40}_{20}Ca$. Para números atómicos más altos, debido al aumento de las fuerzas repulsivas entre los protones, se necesita mayor número de neutrones y la razón neutrones-protones (N/Z) aumenta. Para el bismuto, la razón es aproximadamente 1,5:1. Para números atómicos por encima de 83, el núcleo es inestable, independientemente del número de neutrones presentes. Por tanto, todos los isótopos de los elementos conocidos con $Z > 83$ son radiactivos. La Figura 25.7 indica aproximadamente el intervalo para los valores de N/Z en función del número atómico para los átomos estables.

Utilizando las ideas señaladas hasta ahora, los científicos nucleares han predicho la posible existencia de átomos de número atómico alto que deberían tener vidas medias muy largas. Esto se representa mediante un corredor de estabilidad en la Figura 25.7. Después de muchos años de investigación, se han creado algunos de estos átomos. En 1999, se obtuvieron los isótopos, todavía sin nombrar, ${}^{287}114$ y ${}^{289}114$, con vidas medias de 5 s y 30 s, respectivamente mediante el bombardeo de un blanco de plutonio-242 con iones Ca-48. Aunque estas vidas medias pueden parecer cortas, son prácticamente una eternidad comparadas con las vidas medias de otros muchos átomos superpesados, que están en el intervalo de microsegundos.

25.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Qué número de protones se obtiene en un número mayor de isótopos que cualquier otro número de protones? ¿Cuál es la situación correspondiente para el número de neutrones?



◀ FIGURA 25.7
Razón neutrón-protón y estabilidad de los núclidos hasta $Z = 83$
Los puntos situados dentro de la franja de estabilidad identifican los núclidos estables. Algunos núclidos radiactivos se encuentran también en esta franja, pero la mayoría se encuentra fuera y se indica la forma de su desintegración radiactiva. Los núclidos estables de números atómicos bajos se encuentran sobre o cerca de la línea $N = Z$; tienen una razón neutrón a protón de uno, o cercano a este valor. Para números atómicos mayores, las razones neutrón a protón aumentan hasta alrededor de 1,5.

EJEMPLO 25.6 Predicción de núcleos radiactivos

¿Cuáles de los siguientes núclidos espera que sean estables y cuáles radiactivos? **(a)** ^{82}As; **(b)** ^{118}Sn; **(c)** ^{214}Po.

Planteamiento

Este problema pretende que apliquemos las reglas de la estabilidad nuclear. Podemos utilizar también la Figura 25.7 para determinar si el núclido se encuentra dentro de la franja de estabilidad.

Resolución

(a) El arsénico-82 tiene $Z = 33$ y $N = 49$. Esta es una combinación impar-impar que se encuentra solo en cuatro de los elementos más ligeros. El ^{82}As es radiactivo. (Observe también que este núclido está fuera de la franja de estabilidad en la Figura 25.7.)

(b) El número atómico del Sn es 50, un número mágico. El número de neutrones es 68 en el núclido ^{118}Sn. Esta combinación es par-par y es de esperar que el núcleo sea estable. Además, la Figura 25.7 muestra que este núclido está dentro de la franja de estabilidad. El ^{118}Sn es un núclido estable.

(c) El número atómico del ^{214}Po es 84. Todos los átomos conocidos con $Z > 83$ son radiactivos. El ^{214}Po es radiactivo.

Conclusión

Cuando se examina si un núclido es radiactivo, debemos recordar que todos los elementos con $Z > 83$ son radiactivos, y aquéllos con $Z < 84$ son radiactivos si su Z y N forman combinaciones impar-impar. Hay unas pocas excepciones a estas reglas, concretamente cuando los núclidos tienen números atómicos que son uno de los números mágicos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los siguientes núclidos espera que sea estable y cuál radiactivo? **(a)** ^{88}Sr; **(b)** ^{118}Cs; **(c)** ^{30}S.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba ecuaciones nucleares aceptables para representar la desintegración radiactiva de los isótopos del flúor ^{17}F y ^{22}F.

25.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

De los siguientes núclidos radiactivos, ¿cuál es más probable que se desintegre por emisión β^-, y cuál por emisión β^+: ^{44}Ca, ^{57}Cu, ^{100}Zr, ^{235}U? Justifíquelo.

25.8 Fisión nuclear

▶ Ida Tacke Nodack, co-descubridora del elemento renio, fue la primera persona que sugirió que los experimentos de Fermi habían producido la fisión. Sin embargo, su explicación no fue admitida de forma universal hasta varios años después.

En 1934, Enrico Fermi propuso que los elementos transuránidos podían obtenerse bombardeando uranio con neutrones. El razonamiento fue que la pérdida sucesiva de partículas β^- debería producir un aumento en el número atómico, quizás hasta 96. Cuando se llevaron a cabo estos experimentos, se encontró que, de hecho, el producto emitía partículas β^-. Pero en 1938, Otto Hahn, Lise Meitner y Fritz Strassman obtuvieron por análisis químicos que los productos no correspondían a elementos con $Z > 92$. Tampoco eran elementos próximos al uranio, Ra, Ac, Th, y Pa. Por el contrario, los productos eran isótopos radiactivos de elementos mucho más ligeros, tales como Sr y Ba. El bombardeo de los núcleos de uranio con neutrones hace que en algunos de ellos se produzca una **fisión** en fragmentos más pequeños, como se sugiere en la Figura 25.8.

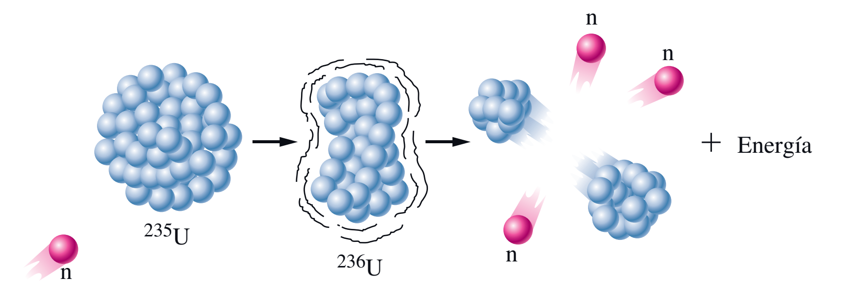
La energía equivalente a la masa destruida en una fisión es algo variable, pero la energía media es aproximadamente $3{,}20 \times 10^{-11}$ J (200 MeV).

$$^{235}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow \text{fragmentos de fisión} + \text{neutrones} + 3{,}20 \times 10^{-11}\ \text{J}$$

Una energía de $3{,}20 \times 10^{-11}$ J puede parecer pequeña, pero esta energía es para la fisión de un *solo* núcleo de $^{235}_{92}$U. ¿Cuál sería la energía para la fisión de 1,00 g de $^{235}_{92}$U?

$$? \text{ kJ} = 1{,}00 \text{ g } ^{235}\text{U} \times \frac{1 \text{ mol } ^{235}\text{U}}{235 \text{ g } ^{235}\text{U}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{235}\text{U}}{1 \text{ mol } ^{235}\text{U}} \times \frac{3{,}20 \times 10^{-11} \text{ J}}{1 \text{ átomo } ^{235}\text{U}}$$

$$= 8{,}20 \times 10^{10} \text{ J} = 8{,}20 \times 10^{7} \text{ kJ}$$



▲ FIGURA 25.8
Fisión nuclear del $^{235}_{92}$U con neutrones térmicos
Un núcleo de $^{235}_{92}$U es golpeado por un neutrón que posee la energía térmica ordinaria. Primero se produce el núcleo inestable de $^{236}_{92}$U; después éste se rompe en un fragmento ligero, otro pesado y varios neutrones. Son posibles muchos fragmentos nucleares pero el número de masa más probable para el fragmento ligero es 97 y para el pesado, 137.

¡Esta es una cantidad de energía enorme! Para desprender esta misma cantidad de energía sería necesaria la combustión completa de casi tres toneladas de carbón.

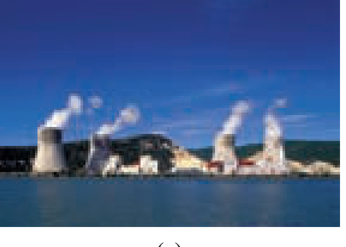
Reactores nucleares

En la fisión del $^{235}_{92}$U, en promedio, se liberan 2,5 neutrones por cada fisión. Estos neutrones, en promedio, producen 2 o más fisiones. Los neutrones producidos en el segundo choque, producen otras cuatro o cinco fisiones y así sucesivamente. El resultado es una *reacción en cadena*. Si la reacción no se controla, la energía liberada provoca una explosión; este es el fundamento de la bomba atómica. La fisión conduce a una explosión incontrolada solamente si la cantidad de ^{235}U supera la masa crítica. La *masa crítica* es la cantidad suficientemente grande de ^{235}U como para suministrar los neutrones necesarios que mantengan la reacción en cadena. Cantidades menores que ésta son subcríticas; los neutrones se escapan a una velocidad demasiado grande para producir la reacción en cadena.

En un reactor nuclear, se controla la liberación de la energía de fisión. En la Figura 25.9 se representa un diseño frecuente, llamado *reactor de agua a presión* (PWR, acrónimo de *Pressurized Water Reactor*). En la parte interna o «corazón» del reactor, las barras de combustible rico en uranio están suspendidas en agua que se mantiene a una presión de 70 a 150 atm. El agua tiene un propósito doble. En primer lugar, ralentiza los neutrones procedentes de la fisión de forma que tengan solo la energía térmica normal. Estos neutrones térmicos, son capaces de inducir la fisión mejor que los muy energéticos. En este sentido, el agua actúa de **moderador.** El agua también actúa como un medio de transfe-

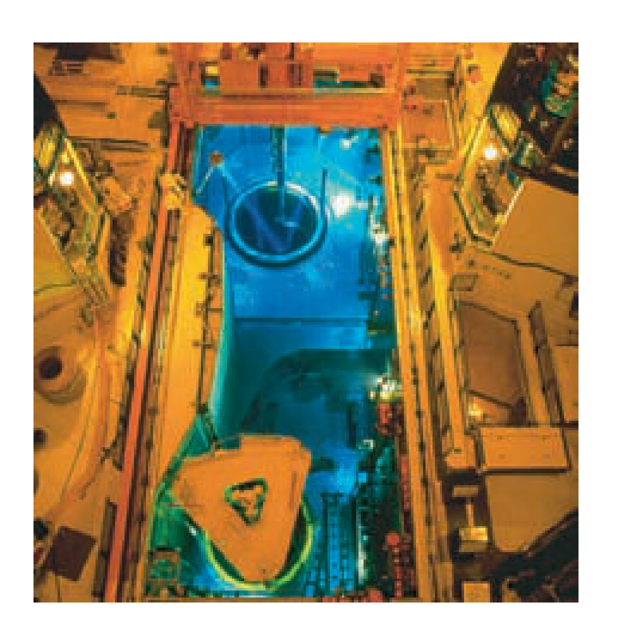
(a)

(b)

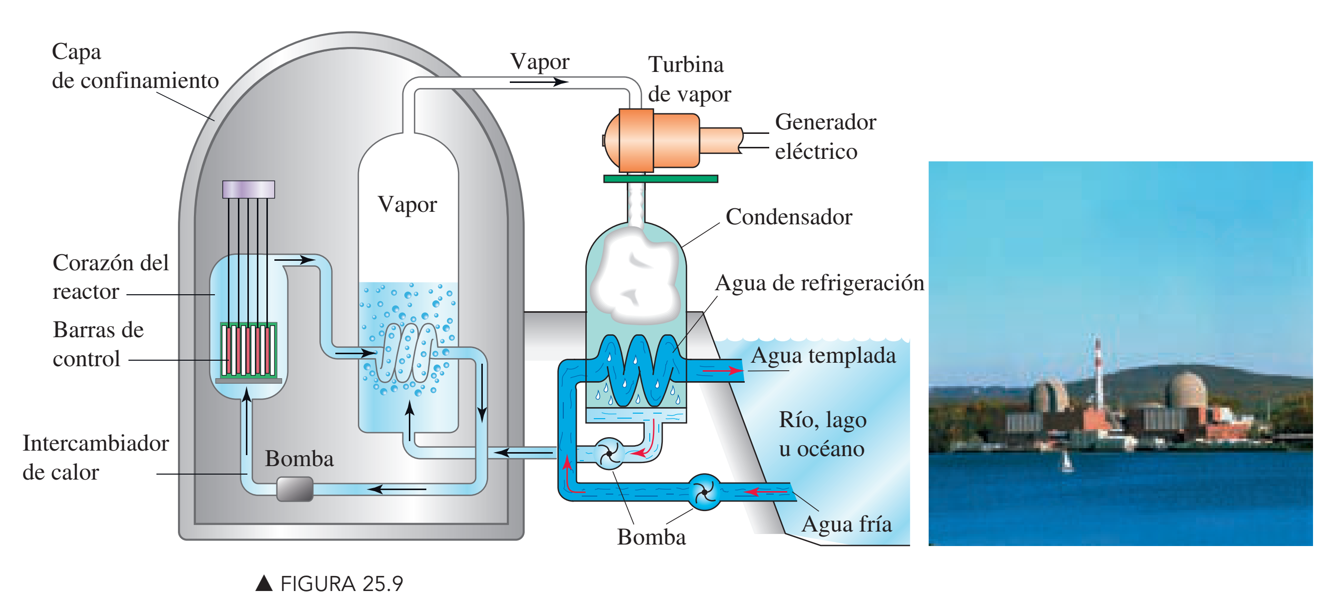


(c)

▲ **(a)** El reactor nuclear de Three Mile Island, donde tuvo lugar un pequeño accidente nuclear en 1979. **(b)** Un pino mutado frente al reactor nuclear de Chernobyl, donde tuvo lugar un importante accidente nuclear en 1986. **(c)** Una central nuclear en Francia que ha funcionado durante décadas sin accidentes.



◄ **El núcleo de un reactor nuclear**
El brillo azul característico del agua alrededor del núcleo se denomina *radiación Cerenkov* (o *efecto Cerenkov*). Se produce cuando las partículas cargadas atraviesan un medio transparente más rápidamente que la luz en el mismo medio. Las partículas cargadas proceden de la fisión nuclear. La radiación es análoga a la onda de choque que se produce en un estampido sónico.



▲ FIGURA 25.9
Reactor nuclear de agua a presión
(a) Representación esquemática de una central nuclear. **(b)** Una central nuclear en el estado de Nueva York.

rencia de calor. La energía de la fisión mantiene el agua a temperatura alta (aproximadamente 300 °C). El agua a temperatura alta se pone en contacto con agua más fría en un intercambiador de calor. El agua más fría se convierte en vapor que mueve una turbina, que a su vez, mueve un generador eléctrico. Un componente final del reactor nuclear es un conjunto de **barras de control**, normalmente de metal cadmio, cuya función es absor-

25.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Sobre la seguridad en un reactor nuclear?

Ha habido dos accidentes destacados en centrales nucleares. El primero ocurrió en la central de Three Mile Island (TMI) cerca de Middleton, Pensilvania, en 1979. El reactor de TMI es del tipo de agua ligera, en el que se utiliza el agua como moderador y refrigerante. En este accidente se perdió parte del refrigerante (también de moderador); la reacción en cadena en el reactor se paró porque había pocos neutrones lentos. Sin embargo la desintegración radiactiva de los fragmentos de la fisión continuó, haciendo que las barras de combustible se calentaran mucho. Se produjo una fusión parcial de las barras, que a su vez causó una fractura en uno de los reactores. La fractura permitió la fuga de una pequeña cantidad de vapor radiactivo a la atmósfera. El reactor ahora está sellado, pero los robots electrónicos han descubierto un daño considerable en las barras de combustible.

El segundo incidente ocurrió en Chernobyl, Ucrania, en 1986. Aquí se utilizaba grafito como moderador. Cuando el refrigerante falló debido a un error humano, se perdió el control de la reacción en cadena. Continuó con una tremenda subida de temperatura que produjo una fusión. Durante la fusión, el moderador de grafito que rodea las barras, ardió y el reactor expulsó humo radiactivo al exterior. Los materiales radiactivos se dispersaron por gran parte de Europa, Canadá y los Estados Unidos. Aunque solo unas docenas de personas murieron en el accidente de Chernobyl, con el tiempo muchas más morirán de cáncer por efecto de la radiación. Este tipo de accidente ocurrido en Chernobyl no puede suceder en un reactor de agua ligera en donde el refrigerante es el moderador.

Otras naciones han utilizado energía nuclear sin sufrir accidentes. En Francia y Japón, dos terceras partes de la energía eléctrica se produce en centrales nucleares. El grado de seguridad en los reactores nucleares es particularmente alto, pero la necesidad de almacenamiento de los residuos nucleares producidos es un problema preocupante. Los procedimientos para tratar estos problemas se discuten en el apartado Atención a… de este capítulo en la página web de MasteringChemistry.

ber neutrones. Cuando se bajan las barras y se introducen en el reactor, el proceso de fisión disminuye de velocidad. Cuando se suben las barras, la densidad de neutrones y la velocidad de la fisión aumentan.

Reactores reproductores

Todo lo que se necesita para iniciar la fisión del $^{235}_{92}U$ son neutrones con energías térmicas ordinarias. Por otra parte, los núcleos de $^{238}_{92}U$, que es el núclido abundante del uranio (99,28 por ciento) sufren las siguientes reacciones solamente cuando chocan con neutrones energéticos.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$
$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}\beta$$
$$^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}\beta$$

Un núclido susceptible de fisión como el $^{235}_{92}U$, se llama *fisionable*; el $^{239}_{94}U$ es también fisionable. Un núclido como el $^{238}_{92}U$, que puede convertirse en un núclido fisionable, se dice que es *fértil*. En un *reactor nuclear reproductor*, una pequeña cantidad de núclido fisionable proporciona los neutrones que convierten una gran cantidad de núclido fértil en uno fisionable. (El núclido fisionable recién formado participa después en una reacción en cadena auto-mantenida.)

Una ventaja obvia del reactor reproductor es que la cantidad de combustible de uranio disponible, se multiplica inmediatamente por un factor aproximado de 100. Esta es la proporción de $^{238}_{92}U$ a $^{235}_{92}U$ en la abundancia natural del uranio. Pero la ventaja potencial es incluso mayor. Los reactores reproductores podrían utilizar como combustible nuclear, materiales que tienen contenidos incluso muy bajos de uranio, tales como depósitos de pizarra con 0,006 por ciento aproximadamente en masa de U.

Sin embargo los reactores reproductores tienen importantes desventajas. Esto es especialmente cierto para el tipo conocido como el *reactor reproductor rápido de metal-líquido* (LMFBR, acrónimo de *Liquid-Metal-cooled Fast Breeder Reactor*). Los sistemas deben diseñarse para manejar un metal líquido, como el sodio, que se hace muy radiactivo en el reactor. Además, las velocidades de producción de calor y neutrones son mayores en el LMFBR que en el PWR, de forma que los materiales se deterioran más rápidamente. Quizás los mayores problemas sin resolver son los del tratamiento de los residuos radiactivos y el procesado posterior del combustible de plutonio. El plutonio es una de las sustancias más tóxicas conocidas. Puede causar cáncer de pulmón cuando se inhala incluso en cantidades de microgramos (10^{-6} g). Además, debido a su larga vida (24 000 a), cualquier accidente que implique al plutonio podría dejar un área afectada casi permanentemente contaminada.

25.9 Fusión nuclear

La **fusión** de los núcleos atómicos es el proceso que origina energía en el sol. El fundamento de la bomba de hidrógeno es la reacción de fusión no controlada. Una reacción de fusión controlada, podría proporcionar una fuente casi ilimitada de energía. La reacción nuclear que constituye la promesa más inmediata es la reacción del deuterio-tritio.

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + \text{energía}$$

Las dificultades para desarrollar una fuente de energía por fusión probablemente no tienen precedente en la historia de la tecnología. De hecho, todavía no se ha demostrado por completo que sea factible una reacción de fusión controlada. Hay muchos problemas. Para que se produzca su fusión, los núcleos de deuterio y tritio son forzados a aproximarse mucho. Como los núcleos atómicos se repelen entre sí, esta aproximación tan estrecha, requiere que estos núcleos posean energías térmicas muy altas. A las temperaturas necesarias para iniciar una reacción de fusión, los gases está completamente ionizados en una mezcla de núcleos atómicos y electrones conocida como *plasma*. Para iniciar una reacción autosuficiente, (reacción que desprende más energía que la necesaria para comenzar), se necesitan temperaturas de plasma todavía más altas (por encima de

◀ En la bomba de hidrógeno estas temperaturas altas se alcanzan por la explosión de una bomba atómica de fisión, que dispara la reacción de fusión.

RECUERDE
que tanto las reacciones de fusión nuclear como de fisión nuclear desprenden energía.

40 000 000 K). Debe diseñarse un método para confinar el plasma fuera del contacto con otros materiales. El plasma cede energía térmica a cualquier material con el que choque. Además, para que la reacción de fusión se produzca, el plasma debe encontrarse con una densidad suficientemente alta durante un cierto tiempo. Los dos métodos de mayor interés consisten en un confinamiento en campo magnético y en el calentamiento de una pastilla de deuterio-tritio congelado, mediante haces de radiación láser. Otros problemas técnicos son el manejo de litio líquido, que es el medio de transferencia de calor previsto y también la fuente de tritio ($^{3}_{1}H$).

$$^{7}_{3}Li + \underset{(\text{rápido})}{^{1}_{0}n} \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H + \underset{(\text{lento})}{^{1}_{0}n}$$

Finalmente, para el método de contención magnética, el campo magnético debe producirse por imanes superconductores, cuyo funcionamiento es muy caro actualmente.

▲ La cámara de plasma de un reactor de fusión de confinamiento magnético (denominado un *tokamak*). Los muros de la cámara están revestidos con baldosas de agregados de fibra de carbono para protegerlos de las elevadas temperaturas del plasma.

Un reactor de fusión está siendo desarrollado en estos momentos en Francia por un consorcio internacional formado por la Unión Europea, India, Japón, República Popular China, Rusia, Corea del Sur y los Estados Unidos. El proyecto, que tiene por nombre ITER (*Internacional Termonuclear Experimental Reactor*), está basado en el diseño tokamak mostrado en la foto del margen. El objetivo del proyecto es generar y mantener 500 MW de potencia de fusión durante 1000 segundos mediante la fusión de 0,5 g de una mezcla de deuterio-tritio. Se espera que ITER genere 5 a 10 veces más energía que la necesaria para iniciar la reacción a su temperatura de fusión. La primera operación del reactor de fusión debe tener lugar en el 2018.

Las ventajas de la fusión frente a la fisión podrían ser enormes. Puesto que el deuterio supone uno por cada 6500 átomos de H, los océanos del mundo pueden proporcionar una cantidad casi ilimitada de combustible nuclear. Se estima que hay suficiente litio en la Tierra para proporcionar una fuente de tritio durante aproximadamente 1 millón de años. Además, la fusión nuclear no plantea los problemas preocupantes de almacenamiento y colocación de los residuos radiactivos asociados con la fisión nuclear.

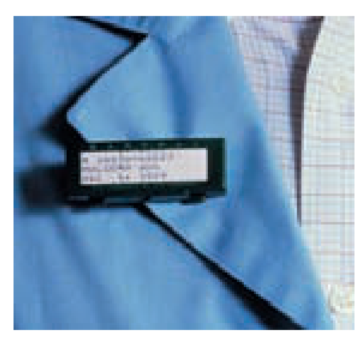
25.10 Efecto de la radiación sobre la materia

Aunque hay diferencias sustanciales en la forma con que las partículas α, las partículas β, y los rayos γ interaccionan con la materia, comparten una característica importante: separan los electrones de los átomos o moléculas produciendo iones. El poder ionizante de la radiación puede describirse en función del número de pares de iones formado por centímetro recorrido a través de un material. Un *par iónico* consiste en un electrón ionizado y el ion positivo resultante. Las partículas alfa tienen el poder ionizante más alto, seguidas por las partículas β y después los rayos γ. Los electrones ionizados, producidos por colisiones directas de las partículas de la radiación con átomos, se denominan electrones *primarios*. Estos electrones, a su vez, pueden poseer suficiente energía para producir ionizaciones *secundarias*.

No todas las interacciones entre radiación y materia producen pares iónicos. Los electrones, en algunos casos, pueden simplemente pasar a niveles de energía atómicos o moleculares más altos. El regreso de estos electrones a sus estados normales, va acompañado por radiación, rayos X, luz ultravioleta o visible, dependiendo de las energías implicadas.

En la Figura 25.10 se describen algunas de las posibilidades descritas.

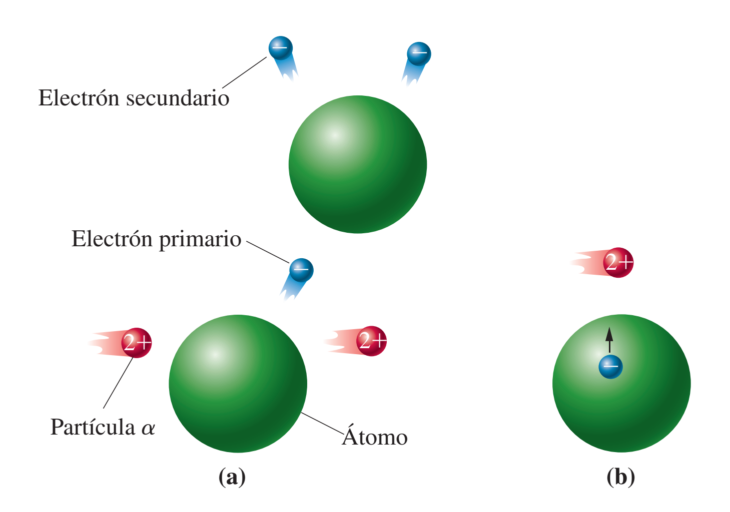
Detectores de radiación



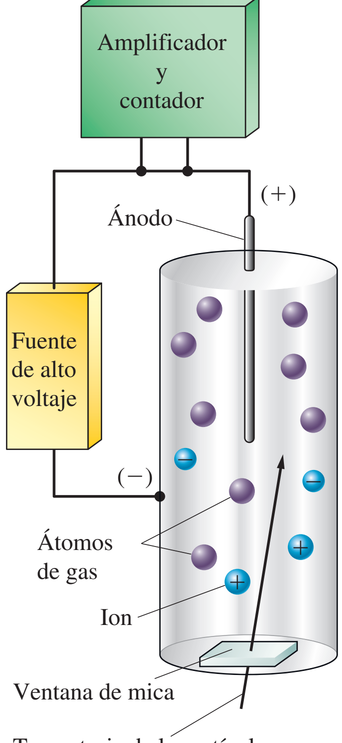
▲ Tarjeta de identificación utilizada para detectar la radiación.

Las interacciones de la radiación con la materia pueden servir como base para la detección de radiación y la medida de su intensidad. Uno de los métodos más sencillos es el que utilizó Henri Becquerel en su descubrimiento de la radiactividad, la exposición de una placa fotográfica, como en los detectores acoplados a las tarjetas de identificación. El efecto de las partículas α y β y los rayos γ sobre una emulsión fotográfica es semejante a la de los rayos X.

La *cámara de burbuja* es un tipo de detector utilizado para estudiar la radiación de alta energía, como los rayos γ. En este dispositivo, un líquido que normalmente es hidróge-



▲ FIGURA 25.10
Algunas interacciones de la radiación con la materia
(a) La producción de electrones primarios y secundarios por colisiones. **(b)** La excitación de un átomo por el paso de una partícula α. Un electrón pasa a un nivel de energía más alto dentro del átomo. El átomo excitado vuelve a su estado normal emitiendo radiación.



▲ FIGURA 25.11
Contador Geiger-Müller
La radiación entra en el tubo G-M a través de la ventana de mica. La radiación ioniza parte del gas (normalmente argón) en el tubo. Un pulso de corriente eléctrica pasa por el circuito eléctrico y se mide en un contador.

no, se mantiene exactamente en su punto de ebullición. Cuando se producen los pares iónicos por el paso de una radiación ionizante, se forman burbujas de vapor alrededor de los iones. Los rastros de las burbujas se pueden fotografiar y analizar, ya que los diferentes tipos de radiación producen diferentes rastros. Las partículas cargadas, por ejemplo, pueden detectarse por su desviación en un campo magnético.

El dispositivo más habitual para detectar y medir la radiación ionizante es el *contador Geiger-Müller* (G-M) representado en la Figura 25.11. El contador G-M consiste en un cátodo cilíndrico con un ánodo de alambre a lo largo de su eje. El ánodo y el cátodo se encierran en un tubo de vidrio lleno de gas. La radiación ionizante que pasa a través del tubo produce iones primarios, y estos producen a su vez ionización secundaria. Los iones positivos son atraídos por el cátodo y los electrones por el ánodo conduciendo a un pulso de corriente eléctrica. El tubo se carga rápidamente preparándose para la siguiente ionización. Se cuentan los pulsos de corriente eléctrica.

Un detector ampliamente utilizado en estudios biológicos es el *contador de centelleo*. Es especialmente útil para detectar radiación que no es suficientemente energética para producir ionización. La radiación excita algunos átomos en el medio de detección; cuando estos átomos vuelven a su estado fundamental, emiten pulsos de luz que pueden contarse. La emisión de luz es similar a la producida cuando en una pantalla de televisión el fósforo es golpeado por los rayos catódicos.

Efecto de la radiación ionizante sobre la materia viva

La vida existe en presencia de un fondo de radiación ionizante de origen natural, rayos cósmicos, luz ultravioleta, y emanaciones de elementos radiactivos como el uranio de las rocas. El nivel de esta radiación varía de un punto a otro de la Tierra, siendo mayor, por ejemplo, a altitudes mayores. Solo en los últimos tiempos, los humanos están siendo capaces de crear situaciones en las que los organismos vivos pueden estar expuestos a niveles de radiación significativamente mayores que el fondo de radiación natural.

Las interacciones de la radiación con la materia viva son las mismas que con otras formas de materia, ionización, excitación y disociación de las moléculas. No hay duda sobre el efecto de grandes dosis de radiación ionizante sobre los organismos, los organismos son destruidos. Pero incluso ligeras exposiciones a la radiación ionizante pueden causar cambios en los cromosomas celulares. Por tanto, se cree que incluso con dosis bajas, la radiación ionizante puede provocar defectos de nacimiento, leucemia, cáncer de huesos y otras formas de cáncer. La cuestión a resolver urgentemente que ha eludido cualquier respuesta definitiva es hasta qué punto un aumento en la incidencia de defectos de nacimiento y de cánceres pudieran estar causados por ciertos niveles de radiación.

▲ Técnico de laboratorio comprobando isótopos radiactivos.

Dosis de radiación

La unidad utilizada para describir la exposición a la radiación es el rad. Un **rad** (*radiation **a**bsorbed **d**ose*, dosis de radiación absorbida) corresponde a la absorción de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de materia. Sin embargo, el efecto de la dosis de un rad sobre la materia viva es variable y la mejor unidad es la que tiene en cuenta esta característica. El **rem** (***r**adiation **e**quivalent for **m**an*, radiación equivalente para el hombre) es el rad multiplicado por la *efectividad biológica relativa (Q)*. El factor Q tiene en cuenta que las mismas dosis de diferentes tipos pueden tener efectos diferentes. En la Tabla 25.4 se muestran algunas unidades de radiación.

Se cree que una dosis de 1000 rem absorbida en un intervalo corto de tiempo mataría al 100 por cien de la población. Una dosis intermedia de 450 rem probablemente produciría la muerte en 30 días al 50 por ciento de la población. Una dosis única de 1 rem recibida por un millón de personas provocaría alrededor de 100 casos de cáncer en 20-30 años. La radiación total recibida, procedente de fuentes normales, por la mayor parte de la población mundial, es aproximadamente 0,13 rem [130 milirem (mrem)] al año. La dosis recibida en un examen de tórax por rayos-X es aproximadamente 20 mrem.

Algunas de las previsiones sobre dosis de radiación y sus efectos anticipados se basan en (1) historiales médicos de supervivientes de las explosiones atómicas de Hirosima y Nagasaki, (2) la incidencia de leucemia y otros tipos de cáncer en los niños cuyas madres recibieron radiación para diagnóstico durante la gestación, y (3) la existencia de cáncer de pulmón entre los mineros de uranio en los Estados Unidos. ¿Qué nos dice todo esto sobre un nivel seguro de exposición a la radiación? Un método ha sido extrapolar estas dosis altas a las dosis más bajas que afectan a la población general. Esto ha conducido al National Council on Radiation Protection and Measurements de los Estados Unidos a recomendar que la dosis para la población general debe estar limitada a 0,17 rem (170 mrem) por año procedente de todas las fuentes sobre el fondo de radiación natural. Sin embargo, los expertos no están de acuerdo en cómo se deben extrapolar a dosis bajas, los datos observados para exposiciones a dosis altas. Algunos expertos creen que la cifra 0,17 rem/a es demasiado alta. Si es así, una dosis adicional de 0,17 rem/a por encima de los niveles de fondo normal podría causar aumentos significativos de defectos de nacimiento y cánceres.

TABLA 25.4 Unidades de radiación[a]

Unidad	Definición
Desintegración radiactiva:	
Becquerel, Bq	s^{-1} (desintegraciones por segundo)
Curie, Ci	Una cantidad de material radiactivo que se desintegra a la misma velocidad que 1 g de radio ($3{,}70 \times 10^{10}$ des s^{-1}) 1 Ci $= 3{,}70 \times 10^{10}$ Bq
Dosis absorbida:	
Gray, Gy	Un gray de radiación almacena un julio de energía por kilogramo de materia
Rad	1 rad $=$ 0,01 Gy
Dosis equivalente:	
Sievert, Sv	1 Sv $=$ 100 rem
Rem	1 rem $=$ 1 rad $\times Q$ El factor de calidad, Q, es alrededor de 1 para rayos X, rayos γ y partículas β^-; 3 para neutrones lentos; 10 para protones y neutrones rápidos y 20 para partículas α

[a]Las unidades SI se muestran en color azul. Las fuentes de radiación α son relativamente inofensivas cuando son externas al cuerpo y extremadamente peligrosas cuando son ingeridas dentro del cuerpo, como en los pulmones o estómago. Otras formas de radiación (como los rayos X o los rayos γ) al ser muy penetrantes, son peligrosas incluso cuando son externas al cuerpo.

Una consecuencia medioambiental que implica al radón

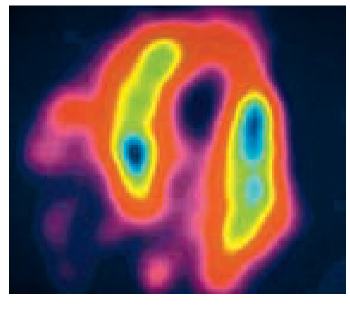
Todos los átomos con un número atómico mayor que 83 son radiactivos. Los núcleos de estos átomos son inestables y emiten radiación α, β y γ; con el tiempo se desintegran produciendo elementos más estables con números atómicos bajos. El radón-222, un gas incoloro e inodoro, se produce por pérdida de partículas α a partir de radio-226, que a su vez se obtiene a partir de la desintegración radiactiva, a través de varias etapas, del uranio-238.

En diciembre de 1984, un trabajador de una planta nuclear en Nueva Jersey registró lecturas elevadas en un detector de radiación durante una comprobación de seguridad rutinaria. Pero la radiación a la que el se había expuesto no procedía del interior de la planta, sino que procedía de su propia casa. Este incidente llevó al reconocimiento de que las personas pueden estar expuestas a altos niveles de radiactividad debido al radón. Se estima que 21 000 muertes de cáncer de pulmón por año son atribuibles a la exposición a radón residente. Se estima también que 7 millones de hogares tienen radón que supera los límites de 150 Bq m^{-3} establecidos por la U.S. Environmental Protection Agency. Los posibles efectos dañinos de esta exposición, principalmente un riesgo mayor de cáncer de pulmón, están muy claramente documentados, pero el tema permanece sometido a investigación y debate continuos.

En algunos casos, el origen del radón está en residuos de la minería de uranio o de producción de fosfatos. En su mayor parte, es emitido por la descomposición radiactiva del ^{238}U presente en pequeñas cantidades en las rocas y suelos. Como el radón es un gas, pasa fácilmente a través de los conductos de aire en el cuerpo y es respirado hacia dentro y hacia fuera. El producto que se obtiene cuando un átomo de ^{222}Rn proporciona una partícula α es el isótopo polonio-218, que también emite partículas α. A diferencia del radón, el polonio es un sólido. Los peligros para la salud que plantea el radón parecen proceder del ^{218}Po y de otros productos de la descomposición radiactiva unidos a la llegada de partículas de polvo en el aire y que son después respiradas hasta el interior de los pulmones.

Afortunadamente, el radón dentro de una casa puede ser detectado fácilmente debido a su radiactividad. El principal método para reducir los niveles de radón es mediante mejoras en la ventilación y airear el subsuelo para evitar que se concentre dentro de los edificios. La operación de minimizar el radón dentro de las casas debe constituir una parte de la construcción de los edificios.

(a)



(b)

▲ **La medicina nuclear proporciona métodos para la diagnosis en situaciones críticas** En estos registros de talio-201 de un corazón, los rayos γ liberados por la desintegración radiactiva del ^{201}Tl se detectan y se utilizan para proporcionar una imagen del flujo de la sangre hacia la pared del corazón (músculo cardíaco). **(a)** Pared de corazón normal; **(b)** corazón con flujo sanguíneo deficiente.

25.11 Aplicaciones de los radioisótopos

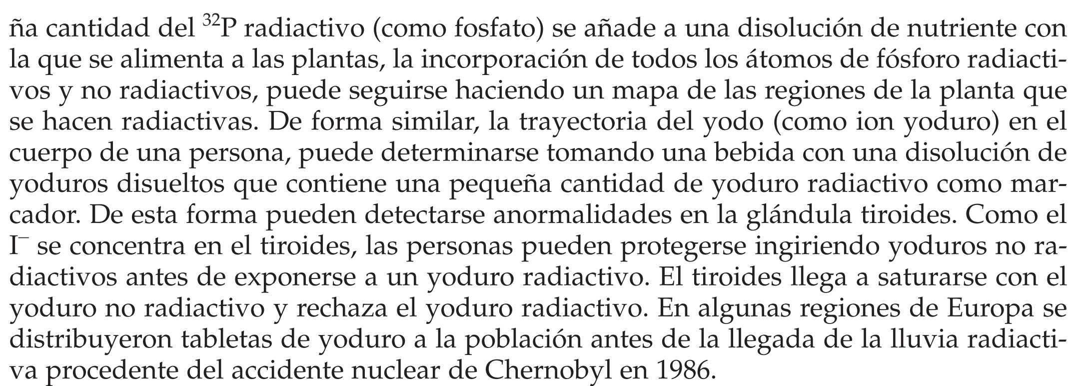
Se ha descrito tanto la capacidad destructiva de las reacciones nucleares como el potencial de estas reacciones para proporcionar nuevas fuentes de energía. Igualmente importantes aunque menos difundidas son las aplicaciones prácticas de la radiactividad. Cerramos este capítulo con una breve revisión de algunas aplicaciones de los radioisótopos.

Terapia del cáncer

La radiación ionizante en dosis bajas puede inducir cánceres, pero esta misma radiación, particularmente los rayos γ, también se utiliza en el tratamiento del cáncer. Aunque la radiación ionizante tiende a destruir todas las células, las células cancerosas son destruidas más fácilmente que las normales. Así, en la dosis adecuada, un haz de rayos γ o de rayos X en la dosis adecuada y dirigido cuidadosamente puede utilizarse para detener el crecimiento de las células cancerosas. También está comenzando a utilizarse, para algunos tipos de cáncer, la terapia con radiación que emplea haces de protones o neutrones.

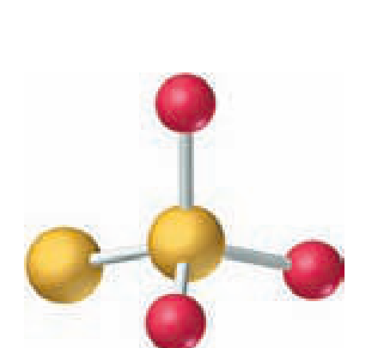
Trazadores radiactivos

Las pequeñas diferencias de masa entre los isótopos de un elemento pueden producir pequeñas diferencias en las propiedades físicas. Las diferentes velocidades de difusión del $^{238}UF_6(g)$ y $^{235}UF_6(g)$ proceden de estas diferencias de masa (*véase* la Sección 6.8). En general, las propiedades físicas y químicas de los diferentes isótopos de un elemento son prácticamente idénticas. Sin embargo, si uno de los isótopos es radiactivo, sus efectos pueden seguirse fácilmente con detectores de radiación. Este es el principio en el que se basa la utilización de los *trazadores radiactivos* o átomos marcados. Por ejemplo, si una peque-



ña cantidad del ^{32}P radiactivo (como fosfato) se añade a una disolución de nutriente con la que se alimenta a las plantas, la incorporación de todos los átomos de fósforo radiactivos y no radiactivos, puede seguirse haciendo un mapa de las regiones de la planta que se hacen radiactivas. De forma similar, la trayectoria del yodo (como ion yoduro) en el cuerpo de una persona, puede determinarse tomando una bebida con una disolución de yoduros disueltos que contiene una pequeña cantidad de yoduro radiactivo como marcador. De esta forma pueden detectarse anormalidades en la glándula tiroides. Como el I^- se concentra en el tiroides, las personas pueden protegerse ingiriendo yoduros no radiactivos antes de exponerse a un yoduro radiactivo. El tiroides llega a saturarse con el yoduro no radiactivo y rechaza el yoduro radiactivo. En algunas regiones de Europa se distribuyeron tabletas de yoduro a la población antes de la llegada de la lluvia radiactiva procedente del accidente nuclear de Chernobyl en 1986.

Las aplicaciones industriales de los marcadores son también numerosas. La trayectoria de un catalizador en una planta química puede seguirse incorporando un marcador radiactivo en el catalizador, por ejemplo, ^{192}Ir, en un catalizador de Pt-Ir. Controlando la actividad del ^{192}Ir, se puede determinar la velocidad con la que es arrastrado el catalizador y determinar las partes de la planta donde ha sido transportado.



▲ FIGURA 25.12
Estructura del ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$
El átomo de S central está en el estado de oxidación +6. El átomo de S terminal está en el estado de oxidación −2.

Estructuras y mecanismos

El mecanismo de una reacción química o la estructura de una especie, pueden deducirse con frecuencia a partir de experimentos que utilizan isótopos radiactivos como marcadores. Considere la siguiente prueba experimental sobre los dos átomos de S en el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, que no son equivalentes.

Se prepara $S_2O_3^{2-}$ a partir de azufre radiactivo (^{35}S) y ion sulfito que contiene el isótopo no radiactivo ^{32}S.

$$^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-} \longrightarrow {}^{35}S^{32}SO_3^{2-} \qquad \textbf{(25.23)}$$

Cuando el ion tiosulfato se descompone por acidificación, toda la radiactividad aparece en el precipitado de azufre y ninguna en el $SO_2(g)$. Los enlaces de los átomos de ^{35}S deben ser diferentes de los átomos ^{32}S (*véase* la Figura 25.12).

$$^{35}S^{32}SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O + {}^{32}SO_2(g) + {}^{35}S(s) \qquad \textbf{(25.24)}$$

En la reacción (25.25), se añade KIO_4 no radiactivo a una disolución que contiene ion yoduro marcado con el isótopo radiactivo ^{128}I. Toda la radiactividad aparece en el I_2 y ninguna en el IO_3^-. Esto prueba que todo el IO_3^- se produce por reducción del IO_4^- y no por oxidación del I^-.

$$IO_4^- + 2\,{}^{128}I^- + H_2O \longrightarrow {}^{128}I_2 + IO_3^- + 2\,OH^- \qquad \textbf{(25.25)}$$

▲ Se utilizó la activación de neutrones para demostrar que esta pintura no fue pintada por Rembrandt, sino por un artista de la escuela de Rembrandt.

Química analítica

El procedimiento habitual de analizar una sustancia por precipitación, implica filtración, lavado, secado y la pesada de un precipitado puro. Una alternativa consiste en incorporar un isótopo radiactivo en el reactivo precipitante. Midiendo la actividad del precipitado y comparándola con la de la disolución original, es posible calcular la cantidad de precipitado sin tener que purificar, secar y pesar.

Otro método importante en química analítica es el *análisis por activación de neutrones*. En este procedimiento, la muestra que va a ser analizada, normalmente no radiactiva, se bombardea con neutrones; el elemento de interés se convierte en un isótopo radiactivo. La conversión de un isótopo estable (X) en uno inestable (X*) por captura de neutrones puede representarse por

$$^{A}X + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{(A+1)}X^* \longrightarrow {}^{(A+1)}X + \gamma$$

En este ejemplo, el núcleo excitado que se forma se desactiva con emisión de rayos γ de una energía característica. Sin embargo los núcleos activados por neutrones pueden desactivarse de otras maneras, con emisión β por ejemplo. Se mide la actividad del isótopo radiactivo formado. Esta medida, junto con otros factores como la velocidad de bombardeo de neutrones, la vida media del isótopo radiactivo y la eficiencia del detector de radiación, puede utilizarse para calcular la cantidad de elemento en la muestra. Este mé-

todo es especialmente atractivo porque (1) se pueden determinar cantidades del elemento del orden de trazas (a veces en partes por billón o menos); (2) se puede analizar una muestra sin destruirla; y (3) la muestra puede estar en cualquier estado de agregación de la materia, incluyendo materiales biológicos. El análisis por activación de neutrones puede utilizarse, por ejemplo, para determinar la autenticidad de pinturas antiguas. (Los antiguos maestros fabricaban sus propias pinturas. Se pueden detectar fácilmente las diferencias en la composición de las pinturas mediante los elementos traza que contienen).

▲ Las fresas de la derecha han sido conservadas por irradiación.

Tratamiento con radiación

El tratamiento con radiación describe las aplicaciones industriales de la radiación ionizante, rayos γ procedentes del ^{60}Co o haces de electrones procedentes de aceleradores de electrones. La radiación ionizante se utiliza en la producción de algunos materiales o para modificar sus propiedades. Actualmente su mayor aplicación es en la ruptura, reforma y uniones transversales de cadenas de polímeros que modifican las propiedades físicas y mecánicas de los plásticos utilizados en productos de tipo esponjoso, aislamientos eléctricos y materiales para empaquetado. La radiación ionizante se utiliza para esterilizar instrumental médico, como hilos para suturas, jeringuillas y ropa de hospital. En las plantas de tratamiento de aguas residuales, la radiación se utiliza para disminuir el tiempo de sedimentación de los barros residuales y matar gérmenes patógenos. Una aplicación actualmente en desarrollo es la conservación de alimentos en algunos casos, como una alternativa a las conservas, liofilización o refrigeración. En el tratamiento con radiación, el material irradiado *no* se convierte en radiactivo aunque la radiación ionizante puede producir algunos cambios químicos.

MasteringCHEMISTRY www.masteringchemistry.com

La utilización de la energía nuclear se muestra como una solución atractiva y «limpia» e los debates sobre el consumo de energía. Sin embargo, los productos de desecho generados por las plantas de energía nuclear no son fáciles de eliminar. El «Atención a ...» del Capítulo 25, «Eliminación de residuos radiactivos», en la página web del «Mastering Chemistry» presenta los diferentes métodos de tratamiento de residuos nucleares.

Resumen

25.1 La radiactividad Todos los elementos pesados (Z > 83) y unos pocos de los más ligeros tienen núclidos naturales que producen radiación ionizante. Las **partículas alfa (α)** procedentes de los núcleos radiactivos son idénticas a los núcleos de los átomos de helio-4, $^{4}_{2}He^{2+}$. Las **partículas beta (β^-)** son electrones que se originan a partir de la conversión de un neutrón en un protón en el núcleo radiactivo; los **positrones (β^+)** son partículas cargadas positivamente idénticas en todo lo demás a los electrones y que se originan en el núcleo a partir de la conversión de un protón en un neutrón. Las partículas beta (−) y los positrones tienen un poder de penetración mayor a través de la materia que las partículas α. La **captura de electrones (CE)** tiene lugar cuando un núcleo absorbe un electrón desde un nivel bajo de energía. El electrón y un protón se combinan para formar un neutrón y se libera radiación X. Los rayos **gamma (γ)** son una forma inmaterial de radiación electromagnética que se desprende cuando un núcleo vuelve al estado fundamental desde un estado excitado. Las **ecuaciones nucleares** utilizadas para representar los procesos nucleares deben estar ajustadas, lo que requiere que (1) la suma de los números de masa y (2) la suma de los números atómicos deben ser iguales en ambos lados de la ecuación nuclear (*véase* la Ecuación 25.1).

25.2 Estado natural de los isótopos radiactivos Todos los núclidos radiactivos naturales de elevado número atómico pertenecen a una **serie de desintegración radiactiva** que se origina con un isótopo de vida media larga de número atómico elevado y termina con un isótopo estable, como el ^{206}Pb (*véase* la Figura 25.2).

25.3 Reacciones nucleares y radiactividad inducida artificialmente Los núclidos radiactivos pueden sintetizarse mediante reacciones nucleares en las que se bombardean núcleos utilizados como blanco con partículas de elevada energía como partículas α o neutrones. De esta forma se han obtenido más de 1000 núclidos radiactivos. Muchos de ellos tienen aplicaciones prácticas importantes.

25.4 Elementos transuránidos Los elementos con $Z = 92$, denominados corrientemente como elementos transuránidos, han sido sintetizados bombardeando isótopos natu-

rales con partículas cargadas producidas en un acelerador de partículas (*véase* la Figura 25.3).

25.5 Velocidad de desintegración radiactiva La **ley de desintegración radiactiva**, basada en las observaciones experimentales, establece que la velocidad de descomposición es directamente proporcional al número de átomos presentes; por tanto es un proceso de primer orden (*véase* la Ecuación 25.11). La constante de proporcionalidad entre la velocidad de descomposición y el número de átomos es la **constante de descomposición, λ**. La **vida media, $t_{1/2}$**, es el tiempo necesario para que se desintegren la mitad de los átomos radiactivos de una muestra. Aplicaciones importantes de la ley de desintegración radiactiva son la datación con carbono radiactivo, para determinar la edad de los materiales deducida a partir de la materia viva y la determinación de la edad de las rocas y de la misma Tierra.

25.6 Energías implicadas en las reacciones nucleares Los cambios de energía en las reacciones nucleares son una consecuencia del descubrimiento de Einstein de la equivalencia masa-energía (*véase* la Ecuación 25.19). La **energía de enlace nuclear** es la energía desprendida cuando los nucleones se fusionan unos con otros dentro de un núcleo; la «pérdida» de masa se conoce como defecto de masa. Una representación de la energía de enlace por nucleón frente al número de masa presenta un máximo a aproximadamente $A = 60$. Por tanto, la *fusión* de nucleones está favorecida para números de masa más bajos, y la *fisión* de los núcleos en fragmentos más ligeros está favorecida para números de masa más elevados (*véase* la Figura 25.6).

25.7 Estabilidad nuclear La estabilidad de un núclido depende de la razón N/Z, de si el número de neutrones (N) y de protones (Z) es impar o par, y de si uno u otro es un **número mágico** procedente de la teoría de capas nucleares (*véase* la Tabla 25.2). Una representación de N frente a Z muestra que todos los núclidos estables se encuentran dentro de una franja de estabilidad que se origina a lo largo de la línea $N = Z$, y se expande por encima de la línea hacia valores elevados de Z (*véase* la Figura 25.7). La mayoría de los núclidos radiactivos se encuentra fuera de la franja y sufre desintegración radiactiva de un tipo que lleva a núclidos hijos dentro de la franja.

25.8 Fisión nuclear En el proceso de **fisión**, el núcleo de un núclido pesado, como el ^{235}U, se separa en dos fragmentos más pequeños después de ser golpeado por un neutrón térmico (*véase* la Figura 25.8). También son emitidos dos o tres neutrones que pueden provocar la fisión de otros núcleos en una reacción en cadena. Los componentes esenciales de un reactor de energía nuclear (*véase* la Figura 25.9) son el núclido fisionable, un **moderador** (como el agua) para disminuir los neutrones emitidos durante la fisión, las **barras de control** (como el cadmio) para controlar la fisión por absorción de neutrones, y un medio de transferencia de calor (como el agua).

25.9 Fusión nuclear La **fusión** de núcleos más ligeros en otros más pesados convierte pequeñas cantidades de masa en cantidades enormes de energía. Este proceso tiene lugar continuamente en las estrellas y en la bomba de hidrógeno. Una reacción de fusión controlada no ha sido conseguida aún, pero la investigación de la fusión está siendo mantenida activamente debido a su enorme potencial como fuente de energía.

25.10 Efecto de la radiación sobre la materia La potencia ionizante de la radiación (*véase* la Figura 25.10) es el fundamento tanto de los efectos de la radiación sobre la materia como de los métodos utilizados para detectar la radiación Los detectores de radiación incluyen las sencillas tarjetas de identificación, los contadores Geiger-Müller (G-M) para medidas de rutina (*véase* la Figura 25.11), y los contadores de centelleo en estudios biomédicos. Para cuantificar la exposición a la radiactividad se utilizan dos unidades de medida. Una, el **rad** (dosis absorbida de radiación), está relacionada con la cantidad de energía absorbida por radiación, mientras que la otra, el **rem** (equivalente de radiación para el hombre), tiene en cuenta los efectos diferentes de los diversos tipos de radiación (*véase* la Tabla 25.4).

25.11 Aplicaciones de los radioisótopos Los núclidos radiactivos tienen aplicaciones importantes en medicina diagnóstica, en la terapia del cáncer, en el estudio de los mecanismos de reacciones químicas y bioquímicas, y como trazadores en diversos montajes científicos e industriales. Adicionalmente, el tratamiento con radiación se utiliza en el tratamiento y conservación de alimentos.

Ejemplo de recapitulación

El 26 de abril de 1986, se produjo una explosión en la central nuclear de Chernobyl, Ucrania, que liberó mayor cantidad de material radiactivo que ningún otro accidente industrial anterior. (*Véase* la discusión y la foto de la Sección 25.8.) En esta emisión, uno de los isótopos radiactivos fue el ^{131}I, un emisor β^- con una vida media de 8,04 días.

Suponga que la cantidad total de ^{131}I liberada fue 250 g, y haga una estimación del número de *curies* asociados con este isótopo, 30,0 días después del accidente.

Planteamiento

A partir de la masa inicial del ^{131}I y de la vida media conocida del ^{131}I, determine cuántos gramos de ^{131}I quedan después de 30 días. Convierta esta masa a un número de átomos utilizando la masa molar del ^{131}I y el número de Avogadro. Finalmente, el producto del número de átomos y la constante de desintegración proporciona la actividad en desintegraciones por segundo, que puede convertirse en curies.

Resolución

En la Ecuación (25.12), utilice $\lambda = 0{,}693/8{,}04$ d y $t = 30{,}0$ d. Como la masa de ^{131}I es directamente proporcional al número de átomos de ^{131}I, reemplazamos N_0 por $masa_0 = 250$ g, y N_t por $masa_t$, la masa pedida es

$$\ln\frac{masa_t}{masa_0} = \ln\frac{masa_t}{250\text{ g}} = \frac{-0{,}693}{8{,}04\text{ d}} \times 30{,}0\text{ d} = -2{,}59$$

$$masa_t = 250\text{ g} \times e^{-2{,}59} = 250\text{ g} \times 0{,}0750 = 18{,}8\text{ g}$$

Para determinar el número de átomos de yodo-131, utilice la masa molar, 131 g ^{131}I/mol ^{131}I, y la constante de Avogadro.

$$N_t = 18{,}8\ \text{g}\ ^{131}\text{I} \times \frac{1\ \text{mol}\ ^{131}\text{I}}{131\ \text{g}\ ^{131}\text{I}} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos}\ ^{131}\text{I}}{1\ \text{mol}\ ^{131}\text{I}} = 8{,}64 \times 10^{22}\ \text{átomos}\ ^{131}\text{I}$$

Utilice el método señalado en el Ejemplo 25.3a para establecer la constante de desintegración en s^{-1} y obtener λ a partir de $t_{1/2}$.

$$\lambda = 0{,}693/t_{1/2} = \frac{0{,}693}{8{,}04\ \text{d}} \times \frac{1\ \text{d}}{24\ \text{h}} \times \frac{1\ \text{h}}{60\ \text{min}} \times \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} = 9{,}98 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$$

Para determinar la velocidad de desintegración (actividad) después de 30 días, utilice los dos resultados previos en la Ecuación (25.11).

$$A = \lambda N = 9{,}98 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1} \times 8{,}64 \times 10^{22}\ \text{átomos} = 8{,}62 \times 10^{16}\ \text{des s}^{-1}$$

Finalmente, para expresar la actividad en curies, utilice la definición de un curie dada en la Tabla 25.4.

$$A = 8{,}62 \times 10^{16}\ \text{des s}^{-1} \times \frac{1\ \text{Ci}}{3{,}70 \times 10^{10}\ \text{des s}^{-1}} = 2{,}33 \times 10^{6}\ \text{Ci}$$

Conclusión

En este cálculo puede demostrarse también que en 30 días (alrededor de $4 \times t_{1/2}$) aproximadamente el 93 por ciento del ^{131}I se ha desintegrado. En el proceso, se emitió aproximadamente 2×10^6 Ci de radiación. Si además se conoce la energía de las partículas β^- y algún dato sobre la población expuesta, puede estimarse también las dosis de radiación en rad.

EJEMPLO PRÁCTICO A: El ^{40}K sufre desintegración radiactiva por captura de electrón hasta ^{40}Ar y por emisión de β^- hasta ^{40}Ca. La fracción de la desintegración que tiene lugar por captura de electrón es 0,110. La vida media de ^{40}K es $1{,}25 \times 10^9$ años. Suponiendo que una roca, en la que el ^{40}K ha sufrido desintegración, retiene todo el ^{40}Ar producido ¿cuál será la razón en masa de $^{40}Ar/^{40}K$ en una roca cuya edad es de $1{,}5 \times 10^9$ años?

EJEMPLO PRÁCTICO B: La mayoría de las plantas de energía nuclear utilizan circonio en las barras de combustible ya que el circonio mantiene su integridad estructural bajo exposición a la radiación en el reactor nuclear. Los accidentes nucleares de Three Mile Island y de Chernobyl implicaron la formación de gas hidrógeno a partir de la reducción del agua. El potencial de reducción de la semirreacción del Zr es

$$ZrO_2(s) + 4\,H_3O^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow Zr(s) + 6\,H_2O(l) \qquad E° = -1{,}43\ \text{V}$$

(a) ¿Puede el Zr reducir agua en las condiciones estándar?
(b) Calcule la constante de equilibrio para la reducción del agua por circonio.
(c) La reacción, ¿es espontánea si el pH = 7 y Zr, ZrO_2, y agua están es sus estados estándar?
(d) La reducción de agua por Zr, ¿fue la culpable de los accidentes del reactor indicados anteriormente?

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

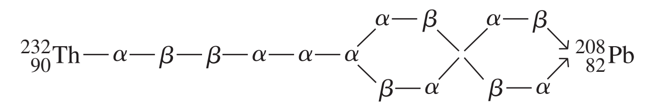
Ejercicios

Procesos radiactivos

1. ¿Qué núcleo se obtiene en cada proceso?
   (a) El $^{234}_{94}Pu$ se desintegra con emisión α.
   (b) El $^{248}_{97}Bk$ se desintegra con emisión β^-.
   (c) El $^{196}_{82}Pb$ experimenta dos procesos sucesivos de captura de electrones (CE).
2. ¿Cuál es el núcleo obtenido en cada proceso?
   (a) El $^{214}_{82}Pb$ se desintegra a través de dos emisiones β^- sucesivas.
   (b) El $^{226}_{88}Ra$ se desintegra a través de tres emisiones α sucesivas.
   (c) El $^{69}_{33}As$ se desintegra con emisión β^+
3. Considerando una razón N/Z favorable para el núcleo resultante, escriba la ecuación más adecuada para la desintegración de $^{14}_{6}C$.
4. Escriba una ecuación aceptable para la desintegración del tritio $^{3}_{1}H$, el isótopo radiactivo del hidrógeno.

Series de desintegración radiactiva

5. La serie de desintegración natural que empieza con el núclido radiactivo $^{232}_{90}Th$ sigue la secuencia representada a continuación. Construya un gráfico de esta serie semejante al de la Figura 25.2.



6. La serie de desintegración natural que empieza con el núclido radiactivo $^{235}_{92}U$ sigue la secuencia representada a continuación. Construya un gráfico de esta serie semejante al de la Figura 25.2.

$^{235}_{92}U$ — α — β — α (α — β / β — α) — α — α — α — β (α — β / β — α) → $^{207}_{82}Pb$

7. La serie del uranio descrita en la Figura 25.2, también se conoce como la serie «4*n* + 2» porque el número de masa de cada núclido de la serie puede expresarse por la ecuación $A = 4n + 2$, donde *n* es un número entero. Demuestre que esta ecuación se puede aplicar a la serie del uranio.

8. Igual que la serie del uranio se denomina serie «4*n* + 2», la serie del torio puede denominarse la «4*n*» y la serie del actinio la «4*n* + 3». Se ha establecido también una serie «4*n* + 1» con $^{241}_{94}Pu$ como el núclido padre. ¿A qué serie pertenece cada uno de los siguientes núclidos: **(a)** $^{214}_{83}Bi$; **(b)** $^{216}_{84}Po$; **(c)** $^{215}_{85}At$; **(d)** $^{235}_{92}U$?

Reacciones nucleares

9. Proporcione la información que falta en cada una de las siguientes ecuaciones nucleares que representan un proceso de desintegración radiactivo.

(a) $^{160}_{?}W \longrightarrow {}^{?}_{?}Hf + ?$

(b) $^{38}_{?}Cl \longrightarrow {}^{?}_{?}Ar + ?$

(c) $^{214}_{?}? \longrightarrow {}^{?}_{?}Po + {}^{0}_{-1}\beta$

(d) $^{32}_{17}Cl \longrightarrow {}^{?}_{16}? + ?$

10. Complete cada una de las siguientes ecuaciones nucleares.

(a) $^{23}_{11}Na + ? \longrightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{1}_{1}H$

(b) $^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}Mn + ?$

(c) $? + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{240}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta$

(d) $^{246}_{96}Cm + ? \longrightarrow {}^{254}_{102}No + 5\,{}^{1}_{0}n$

(e) $^{238}_{92}U + ? \longrightarrow {}^{246}_{99}Es + 6\,{}^{1}_{0}n$

11. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones nucleares.

(a) bombardeo de ^{7}Li con protones para producir ^{8}Be y rayos γ;

(b) bombardeo de ^{9}Be con $^{2}_{1}H$ para producir ^{10}B;

(c) bombardeo de ^{14}N con neutrones para producir ^{14}C.

12. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones nucleares.

(a) bombardeo de ^{238}U con partículas α para producir ^{239}Pu;

(b) bombardeo de tritio ($^{3}_{1}H$) con $^{2}_{1}H$ para producir ^{4}He;

(c) bombardeo de ^{33}S con neutrones para producir ^{33}P.

13. Escriba las ecuaciones nucleares para representar la formación de un isótopo del elemento 111 con un número de masa de 272 mediante el bombardeo de bismuto-209 con núcleos de níquel-64, seguido de una sucesión de cinco emisiones de partículas α.

14. Escriba las ecuaciones nucleares para representar la formación de un hipotético isótopo del elemento 118 con un número de masa de 293 mediante el bombardeo de plomo-208 con núcleos de criptón-86, seguido de una cadena de emisiones de partículas α hasta el elemento seaborgio.

15. Científicos de Dubna, Rusia, observaron en 2005 la existencia de los elementos 118 y 116 en el ciclotrón U400 del Joint Institute for Nuclear Research. Esta observación fue el resultado de bombardear con iones calcio-48 un blanco de californio-249. Escriba una ecuación nuclear completa para esta ecuación.

16. El producto de la desintegración inmediata del elemento 118 se cree que es el elemento 116. Escriba una ecuación nuclear completa para esa reacción.

17. El elemento-120 está situado en una región del gráfico neutrón frente a protón conocida como la isla de estabilidad. Escriba una ecuación nuclear para la generación del elemento-120 por bombardeo con isótopos de hierro sobre un blanco de plutonio.

18. Otra reacción nuclear posible que conduce a la formación del elemento-120 es la que tiene lugar entre uranio-238 y níquel-64. Escriba una ecuación nuclear para esta reacción nuclear.

Velocidad de desintegración radiactiva

19. Para los núclidos radiactivos de la Tabla 25.1,

(a) ¿cuál tiene el valor mayor para la constante de desintegración, λ?

(b) ¿cuál reduce su radiactividad aproximadamente en un 75 por ciento en un mes desde su valor inicial?

(c) ¿cuál pierde más del 99 por ciento de su radiactividad en un mes?

20. Se comparan dos isótopos radiactivos. El isótopo A necesita 18,0 h para que su velocidad de desintegración disminuya a $\frac{1}{16}$ de su valor inicial. El isótopo B tiene una vida media que es 2,5 veces la de A. ¿Cuánto tiempo tarda la velocidad de desintegración del isótopo B en disminuir a $\frac{1}{32}$ de su valor inicial?

21. La velocidad de desintegración para una muestra que contiene $^{60}_{27}Co$ como único núclido radiactivo se encuentra que es 6740 des h^{-1}. La vida media del $^{60}_{27}Co$ es 5,2 años. Estime el número de átomos de $^{60}_{27}Co$ en la muestra.

22. ¿Cuántos años debe mantenerse la muestra del Ejercicio 21 antes de que la velocidad de desintegración disminuya hasta 101 des min^{-1}?

23. Una muestra que contiene $^{224}_{88}Ra$, con emisión de partículas α, se desintegra a la siguiente velocidad, expresa-

da en desintegraciones por minuto o cuentas por minuto (cpm): $t = 0$, 1000 cpm; $t = 1$ h, 992 cpm; $t = 10$ h, 924 cpm; $t = 100$ h, 452 cpm; $t = 250$ h, 138 cpm. ¿Qué vida media tiene este núclido?

24. El yodo-129 es un producto de fisión nuclear, procedente tanto de una bomba atómica como de una central nuclear. Es un emisor β^- con una vida media de $1{,}7 \times 10^7$ años. ¿Cuántas desintegraciones por segundo deberían ocurrir en una muestra que contiene 1,00 mg de ^{129}I?

25. Suponga que una muestra que contiene ^{32}P tiene una actividad 1000 veces la del límite de detección. ¿Cuánto debe durar un experimento con esta muestra antes de que su radiactividad pueda ser detectada?

26. ¿Qué masa de carbono-14 debe estar presente en una muestra para que tenga una actividad de 1,00 mCi?

Datación con isótopos radiactivos

27. Se supone que un objeto de madera ha sido encontrado en una pirámide egipcia y se ofrece a un museo de arte para su venta. El datado del objeto con carbono radiactivo revela una velocidad de desintegración de 10,0 des $\text{min}^{-1}\ \text{g}^{-1}$ ¿Considera que el objeto es auténtico? Justifique su respuesta.

28. El nivel más bajo de actividad del ^{14}C que parece posible detectar experimentalmente es 0,03 des $\text{min}^{-1}\ \text{g}^{-1}$ ¿Cuál es la edad máxima de un objeto que puede determinarse por el método del carbono-14?

29. ¿Cuál debería ser la razón de las masas ^{208}Pb/^{232}Th en un meteorito que tiene una antigüedad aproximada de $2{,}7 \times 10^9$ años? La vida media de ^{232}Th es $1{,}39 \times 10^{10}$ años. (*Sugerencia*: un átomo de ^{208}Pb es el producto de desintegración final a partir de un átomo de ^{232}Th.)

30. En relación a la desintegración del ^{232}Th descrita en el Ejercicio 29, se encuentra que una determinada roca tiene una razón de masas ^{208}Pb/^{232}Th de 0,25:1,00. Estime la edad de la roca.

31. Una roca lunar fue analizada por el contenido de argón mediante espectrometría de masas y por el contenido de potasio mediante absorción atómica. Los resultados de estos análisis demostraron que la muestra contenía $3{,}02 \times 10^{-5}$ mL g^{-1} de argón y 0,083 por ciento de potasio. La vida media del potasio-40 es $1{,}248 \times 10^9$ a. Calcule la edad de la roca lunar.

32. ¿Cuál es la edad de un trozo de roca volcánica que tiene razón de masas de argón-40 a potasio-40 de 2,9? La vida media del potasio-40 por emisión β es $1{,}248 \times 10^9$ a y por captura de electrones $t_{1/2} = 1{,}4 \times 10^9$ a.

Energías implicadas en las reacciones nucleares

33. Con las ecuaciones adecuadas del texto, determine
(a) La energía, expresada en julios, correspondiente a la destrucción de $6{,}02 \times 10^{-23}$ g de materia.
(b) La energía, expresada en megaelectronvoltios, que debería desprenderse si una partícula α se destruyera completamente.

34. La masa medida para el núcleo de un átomo de plata-107 es 106,879289 u. Para este átomo, determine la energía de enlace por nucleón en megaelectronvoltios.

35. Utilice la masa del electrón de la Tabla 2.1 y la masa medida del núclido $^{19}_{9}$F 18,998403 u, para determinar la energía de enlace por nucleón (en megaelectronvoltios) en este átomo.

36. Utilice la masa del electrón de la Tabla 2.1 y la masa medida del núclido $^{56}_{26}$Fe, 55,934939 u, para determinar la energía de enlace por nucleón (en megaelectronvoltios) en este átomo.

37. Calcule la energía, expresada en megaelectronvoltios, desprendida en la reacción nuclear

$$^{10}_{5}\text{B} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{13}_{6}\text{C} + ^{1}_{1}\text{H}$$

Las masas nuclídicas son $^{10}_{5}$B = 10,01294 u; $^{4}_{2}$He = 4,00260 u; $^{13}_{6}$C = 13,00335 u; $^{1}_{1}$H = 1,00783 u.

38. Conociendo las siguientes masas nuclídicas: $^{6}_{3}$Li = 6,01513 u; $^{4}_{2}$He = 4,00260 u; $^{3}_{1}$H = 3,01604 u; $^{1}_{0}$n = 1,008665 u. ¿Qué energía, expresada en megaelectronvoltios, se desprende en la reacción nuclear siguiente

$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{4}_{2}\text{He} + ^{3}_{1}\text{H}$$

39. Calcule el número de neutrones que puede crearse con una energía de $6{,}75 \times 10^6$ MeV.

40. Cuando colisionan las partículas β^+ y β^-, se aniquilan entre sí, produciendo dos rayos γ que se mueven alejándose uno de otro a lo largo de una línea recta. ¿Cuáles son las energías aproximadas, en MeV, de estos dos rayos γ?

Estabilidad nuclear

41. ¿Qué miembro de los siguientes pares de núclidos espera que sea el más abundante en las fuentes naturales: **(a)** $^{20}_{10}$Ne o $^{22}_{10}$Ne; **(b)** $^{17}_{8}$O o $^{18}_{8}$O; **(c)** $^{6}_{3}$Li o $^{7}_{3}$Li? Justifique su razonamiento.

42. ¿Qué miembro de los siguientes pares de núclidos espera que sea el más abundante en las fuentes naturales: **(a)** $^{40}_{20}$Ca o $^{42}_{20}$Ca; **(b)** $^{31}_{15}$P o $^{32}_{15}$P; **(c)** $^{63}_{30}$Zn o $^{64}_{30}$Zn? Justifique su razonamiento.

43. Un miembro de cada uno de los siguientes pares de isótopos radiactivos se descompone por emisión β^- y el otro por emisión de positrón (β^+): **(a)** $^{29}_{15}$P y $^{33}_{15}$P; **(b)** $^{120}_{53}$I y $^{134}_{53}$I. Identifíquelos. Explique su razonamiento.

44. Los siguientes isótopos son radiactivos: **(a)** $^{28}_{15}$P; **(b)** $^{45}_{19}$K; **(c)** $^{73}_{30}$Zn. ¿Cuál de ellos espera que se descomponga por emisión de β^+?

45. Se dice que algunos núclidos son doblemente mágicos. ¿Qué supone que significa este término? Proponga algunos núclidos que son doblemente mágicos y localícelos en la Figura 25.7.

46. Se observan emisiones β^- y β^+ para los isótopos radiactivos producidos artificialmente de números atómicos bajos, pero para los isótopos radiactivos naturales de número atómico alto sólamente se observa emisión β^-. ¿Cuál es la razón de esta observación?

Fisión y fusión

47. Recuerde el Ejemplo de recapitulación. Al contrario que en el accidente de Chernobyl, el accidente nuclear de Three Mile Island en 1979, emitió sólamente 170 curies de ^{131}I. ¿Cuántos miligramos de ^{131}I representa esto?

48. Explique por qué se desprende más energía en un proceso de fusión que en un proceso de fisión.

Efecto de la radiación sobre la materia

49. Explique por qué el rem es una unidad más adecuada que el rad para la medida de la dosis de radiación.

50. Discuta brevemente las dificultades para establecer los efectos fisiológicos de la radiación de nivel bajo.

51. El ^{90}Sr es a la vez un producto radiactivo de partida y un residuo radiactivo en un reactor nuclear. Este radioisótopo es un emisor β^- con una vida media de 27,7 años. Sugiera algunas razones por las que el ^{90}Sr es una sustancia potencialmente tan peligrosa.

52. El ^{222}Rn es un emisor de partículas α con una vida media de 3,82 días. ¿Es peligroso estar cerca de un matraz que contenga este isótopo? ¿En qué condiciones podría ser potencialmente peligroso el ^{222}Rn?

Aplicaciones de los radioisótopos

53. Describa cómo podría encontrar una fuga en la línea de conducción del $H_2(g)$ en una planta de síntesis de amoníaco utilizando materiales radiactivos.

54. Explique por qué el análisis por activación con neutrones es tan útil para determinar elementos traza en una muestra, frente a los métodos habituales de análisis cuantitativo como precipitación o valoración.

55. Se añade una pequeña cantidad de NaCl que contiene $^{24}_{11}Na$ radiactivo a una disolución acuosa de $NaNO_3$. La disolución se enfría y el $NaNO_3$ cristaliza. ¿Es de esperar que el $NaNO_3(s)$ sea radiactivo? Justifique su respuesta.

56. Las siguientes reacciones se llevan a cabo con HCl(aq) que contiene algo de tritio (^3_1H) como marcador. ¿Espera que aparezca la radiactividad del tritio en el $NH_3(g)$? ¿Y en el agua? Justifique su respuesta.

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

Ejercicios avanzados y de recapitulación

57. A veces puede establecerse el isótopo más abundante de un elemento redondeando la masa atómica al número entero más próximo, por ejemplo en ^{39}K, ^{85}Rb y ^{88}Sr. Pero otras veces, el isótopo correspondiente al número de masa redondeado, incluso no existe en la naturaleza, por ejemplo el ^{64}Cu. Explique el fundamento de esta observación.

58. En la desintegración radiactiva de $^{238}_{92}U$ a $^{206}_{82}Pb$, el cambio neto es la emisión de ocho partículas α. Demuestre que si esta pérdida de ocho partículas α no estuviera acompañada también por seis emisiones β^-, el núcleo resultante sería todavía radiactivo.

59. Utilice los datos del texto para calcular cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg) de carbón bituminoso (85 por ciento de C) debería quemarse para liberar tanta energía como la que se produce por la fisión de 1,00 kg de $^{235}_{92}U$.

60. Un método para datar las rocas se basa en su razón $^{87}Sr/^{87}Rb$. El ^{87}Sr es un emisor β^- con una vida media de 5×10^{11} años. Se encuentra que una determinada roca tiene una razón de masas $^{87}Sr/^{87}Rb$ de 0,004:1,00. ¿Cuál es la edad de la roca?

61. ¿Cuántos milicuries de radiactividad están asociados con una muestra que contiene 5,10 mg de ^{279}Th, que tiene una vida media de 7340 años?

62. ¿Qué masa de ^{90}Sr, que tiene una vida media de 27,7 años, se necesita para producir 1,00 milicurie de radiactividad?

63. Recuerde el ejemplo de recapitulación. Otro radioisótopo producido en el accidente de Chernobyl fue el ^{137}Cs. Si una muestra de 1,00 mg de ^{137}Cs es equivalente a 89,8 milicuries, ¿cuál debe ser la vida media (en años) del ^{137}Cs?

64. El porcentaje de abundancia natural del ^{40}K es 0,0117 por ciento. La desintegración radiactiva de estos átomos de ^{40}K se produce en un 89 por ciento por emisión β^-; el resto es por captura de electrones y emisión β^+. La vida media del ^{40}K es $1,25 \times 10^9$ años. Calcule el número de partículas β^- que produce por segundo el ^{40}K presente en una muestra de 1,00 g del mineral *microclina*, $KAlSi_3O_8$.

65. El método de datación con carbono-14 se basa en el supuesto de que la velocidad de formación de ^{14}C por bombardeo con rayos cósmicos ha permanecido constante durante miles de años y en que la razón de ^{14}C a ^{12}C también ha permanecido constante. ¿Piensa que se podría invalidar este supuesto en el futuro como consecuencia de la actividad humana?

66. Calcule la energía cinética mínima (en megaelectronvoltios) que deben poseer las partículas α para producir la reacción nuclear

$$^4_2He + ^{14}_7N \longrightarrow ^{17}_8O + ^1_1H$$

Las masas nuclídicas son $^4_2He = 4,00260$ u; $^{14}_7N = 14,00307$ u; $^1_1H = 1,00783$ u; $^{17}_8O = 16,99913$ u;.

67. El gas hidrógeno ha sido contaminado con tritio hasta el 5,00 por ciento en masa. ¿Cuál es la actividad en curies de una muestra de 4,65 L de ese gas a 25,0 °C y una presión de 1,05 atm?
(*Sugerencia:* utilice los datos del capítulo y de otros capítulos, si es necesario.)

68. Un tipo de depósito de esquisto que contiene 0,006 por ciento de U en masa se utiliza como combustible potencial en un reactor reproductor. Suponiendo una densidad

de 2,5 g/cm^3, cuánta energía podría desprenderse a partir de $1{,}00 \times 10^3$ cm^3 de este material? Suponga una energía de fisión de $3{,}20 \times 10^{-11}$ J por cada fisión (es decir, por átomo de U).

69. Un éster se forma a partir de un ácido carboxílico y un alcohol.

$$RCO_2H + HOR' \longrightarrow RCO_2R' + H_2O$$

Esta reacción es aparentemente semejante a la reacción de un ácido con una base, por ejemplo hidróxido sódico. Puede seguirse el mecanismo de la reacción utilizando el marcador ^{18}O. Este isótopo no es radiactivo, pero pueden utilizarse otras medidas físicas para detectar su presencia. Cuando se lleva a cabo la reacción de *esterificación* con el alcohol que contiene átomos de oxígeno-18, no se encuentra oxígeno-18 en el agua que se produce por encima de su abundancia natural. ¿Cómo afecta este resultado a la percepción de que esta reacción es semejante a una reacción ácido-base?

70. La conversión de CO_2 en hidratos de carbono por las plantas por medio de la fotosíntesis puede representarse mediante la reacción

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O \xrightarrow{\text{luz}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2(g)$$

Para estudiar el mecanismo de la fotosíntesis, se procedió al crecimiento de algas en agua con ^{18}O, es decir, en $H_2{}^{18}O$. El oxígeno desprendido contenía oxígeno-18 en la misma proporción respecto al resto de los isótopos que en el agua en la que se realizó la reacción. En otro experimento, las algas se hicieron crecer en agua que contenía solo ^{16}O, pero con oxígeno-18 presente en el CO_2. El oxígeno desprendido en este experimento no contenía oxígeno-18. ¿Qué conclusión puede extraer a partir de estos experimentos acerca del mecanismo de la fotosíntesis?

71. Suponga que cuando se formó la Tierra, el uranio-238 y el uranio-235 eran igualmente abundantes. Sus porcentajes de abundancia natural son 99,28 por ciento para el uranio-238 y 0,72 por ciento para el uranio-235. Teniendo en cuenta las vidas medias de $4{,}5 \times 10^9$ años para el uranio-238 y de $7{,}1 \times 10^8$ años para el uranio-235, calcule la edad de la Tierra con este supuesto.

Problemas de seminario

72. La *fracción de empaquetamiento* de un núclido se refiere a la fracción de la masa total de un núclido que se convierte en energía de enlace nuclear. Se define como la fracción $(M - A)/A$, donde M es la masa nuclídica real y A es el número de masa. Utilice un manual de datos (como *The Handbook of Chemistry and Physics*, publicado por CRC Press) para determinar las fracciones de empaquetamiento de algunos núclidos representativos. Represente un gráfico de la fracción de empaquetamiento frente al número de masa y compárelo con la Figura 25.6. Explique la relación entre los dos.

73. Para usos médicos, el radón-222 que se forma en la desintegración radiactiva del radio-226 se puede recoger sobre el radio metálico durante un cierto período de tiempo. Después, el gas es retirado y sellado dentro de un vial de vidrio. A continuación, se deja que el radio se desintegre durante otro período de tiempo, hasta que una nueva muestra de radón-222 puede ser retirada. El procedimiento puede continuar indefinidamente. El proceso se complica bastante porque el propio radón-222 experimenta desintegración radiactiva hasta polonio-218, y así sucesivamente. Las vidas medias del radio-226 y del radón-222 son $1{,}60 \times 10^3$ años y 3,82 días, respectivamente.

(a) En un principio con radio-226 puro, el número de átomos de radón-222 presentes es cero, aumenta durante un tiempo, y después disminuye. Explique este comportamiento. Como la vida media del radón-222 es mucho más corta que la del radio-226, ¿por qué el radón-222 no se desintegra tan rápidamente como se produce, sin llegar nunca a una concentración máxima?

(b) Escriba una expresión para la velocidad de cambio (dH/dt) en el número de átomos (H) de radón-222 hijo en función del número de átomos de radio-226 presente inicialmente (P_0) y de las constantes de desintegración del padre (λ_p) y del hijo (λ_h).

(c) La integración de la expresión obtenida en el apartado (b) conduce a la expresión siguiente para el número de átomos de radón-222 hijo (H) presentes en un tiempo t.

$$H = \frac{P_0\lambda_p(e^{-\lambda_p \times t} - e^{-\lambda_h \times t})}{\lambda_h - \lambda_p}$$

Partiendo de 1,00 g de radio-226 puro, ¿cuánto tiempo pasará aproximadamente para que la cantidad de radón-222 alcance el valor máximo: un día, una semana, un año, un siglo o un milenio?

74. La desintegración radiactiva y la espectrometría de masas son utilizadas frecuentemente para datar rocas después de que se han enfriado a partir del magma. El ^{87}Rb tiene una vida media de $4{,}8 \times 10^{10}$ años y sigue la desintegración radiactiva

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta^-$$

Una roca fue datada analizando el producto de su desintegración. El espectro de masas de una muestra homogeneizada de la roca demostró que la razón $^{87}Sr/^{86}Sr$ es 2,25. Suponga que la razón $^{87}Sr/^{86}Sr$ original fue 0,700 cuando se enfrió la roca. El análisis químico de la roca dio 15,5 ppm de Sr y 265,4 ppm de Rb utilizando las masas atómicas promedio de una tabla periódica. Las otras razones isotópicas fueron $^{86}Sr/^{88}Sr = 0{,}119$ y $^{84}Sr/^{88}Sr = 0{,}007$. La razón isotópica para $^{87}Rb/^{85}Rb$ es 0,330. Las masas isotópicas son las siguientes:

Isótopo	Masa atómica, u
^{87}Rb	86,909
^{85}Rb	84,912
^{88}Sr	87,906
^{86}Sr	85,909
^{84}Sr	83,913
^{87}Sr	86,909

Calcule lo siguiente:
(a) la masa atómica media del Sr en la roca;
(b) la concentración original de Rb en la roca en ppm;
(c) el porcentaje de rubidio-87 desintegrado en la roca;
(d) el tiempo desde que la roca se enfrió.

Ejercicios de autoevaluación

75. Defina los siguientes símbolos con sus propias palabras: **(a)** α; **(b)** β^-; **(c)** β^+; **(d)** γ; **(e)** $t_{1/2}$.

76. Defina brevemente cada una de las siguientes ideas, fenómenos o métodos: **(a)** serie de desintegración radiactiva; **(b)** acelerador de partículas cargadas; **(c)** razón neutrón-protón; **(d)** relación masa-energía; **(e)** radiación de fondo.

77. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** electrón y positrón; **(b)** vida media y constante de desintegración; **(c)** defecto de masa y energía de enlace nuclear; **(d)** fisión nuclear y fusión nuclear; **(e)** ionización primaria y secundaria.

78. ¿Cuál de los siguientes tipos de radiación es desviada en un campo magnético? **(a)** rayos X; **(b)** rayos γ; **(c)** rayos β; **(d)** neutrones

79. Un proceso que produce un aumento en una unidad del número atómico es **(a)** la captura de electrón; **(b)** la emisión β^-; **(c)** la emisión α; **(d)** la emisión de rayos γ.

80. De los núclidos siguientes, el que más probablemente es radiactivo es **(a)** ^{31}P; **(b)** ^{66}Zn; **(c)** ^{35}Cl; **(d)** ^{108}Ag.

81. Uno de los elementos siguientes tiene ocho isótopos *estables* naturales. Debemos esperar que sea el **(a)** Ra; **(b)** Au; **(c)** Cd; **(d)** Br.

82. Se encuentra que, de los núclidos siguientes, la energía de enlace nuclear más alta por nucleón es el de **(a)** $^{3}_{1}H$; **(b)** $^{16}_{8}O$; **(c)** $^{56}_{26}Fe$; **(d)** $^{235}_{92}U$.

83. El más radiactivo de los isótopos de un elemento es aquel con el valor mayor de su **(a)** vida media, $t_{1/2}$; **(b)** número de neutrones, N; **(c)** número de masa, A; **(d)** constante de desintegración radiactiva, λ.

84. Dado un núclido radiactivo con $t_{1/2} = 1{,}00$ h y una velocidad de desintegración actual de 1000 átomos s^{-1}, tres horas después la velocidad de desintegración será de **(a)** 1000 átomos s^{-1}; **(b)** 333 átomos s^{-1}; **(c)** 250 átomos s^{-1}; **(d)** 125 átomos s^{-1}.

85. Escriba las ecuaciones nucleares que representan
(a) la desintegración de ^{214}Ra por emisión de partículas α;
(b) la desintegración de ^{205}At por emisión de positrones;
(c) la desintegración de ^{212}Fr por captura de electrones;
(d) la reacción de dos núcleos de deuterio (deuterones) para obtener un núcleo de $^{3}_{2}He$;
(e) la producción de $^{243}_{97}Bk$ por bombardeo de $^{241}_{95}Am$ con partículas α;
(f) una reacción nuclear en la que el torio-232 es bombardeado con partículas α, produciendo un núclido nuevo y cuatro neutrones.

86. El ^{232}Ra tiene una vida media de 11,4 d. ¿Cuánto tiempo pasará para que la radiactividad asociada con una muestra de ^{232}Ra disminuya hasta el 1 por ciento de su valor actual?

87. Se encuentra que una muestra de $^{35}_{16}S$ radiactivo se desintegra a una velocidad de $1{,}00 \times 10^3$ átomos min^{-1}. La vida media del $^{35}_{16}S$ es 87,9 d. ¿Cuánto tiempo tardará la actividad de esta muestra en disminuir hasta producir **(a)** 253; **(b)** 104; y **(c)** 52 des min^{-1}?

88. El bombardeo con neutrones de ^{23}Na produce un isótopo que es un emisor β. Después de la emisión β, el producto final es **(a)** ^{24}Na; **(b)** ^{23}Mg; **(c)** ^{23}Ar; **(d)** ^{24}Ar; **(e)** ninguno de estos.

89. Un núclido tiene una vida media de $2{,}00 \times 10^{10}$ s^{-1}. Después de 25,0 días, su velocidad de desintegración es $6{,}25 \times 10^8$ s^{-1}. ¿Cuál es la vida media del núclido? **(a)** 25,0 d; **(b)** 12,5 d; **(c)** 50,0 d; **(d)** 5,00 d; **(e)** ninguno de estos.

90. Un núclido tiene una vida media de 1,91 a. Su constante de desintegración tiene un valor numérico de **(a)** 1,32; **(b)** 2,76; **(c)** 0,363; **(d)** 0,524; **(e)** ninguno de estos.

91. Un núclido tiene una constante de desintegración de $4{,}28 \times 10^{-4}$ h^{-1}. Si la actividad de una muestra es $3{,}14 \times 10^5$ s^{-1}, ¿cuántos átomos del núclido están presentes en la muestra? **(a)** $2{,}64 \times 10^{12}$; **(b)** $7{,}34 \times 10^8$; **(c)** $2{,}04 \times 10^5$; **(d)** $4{,}40 \times 10^{10}$; **(e)** ninguno de estos.

92. De acuerdo con los números mágicos, ¿qué núclido de los siguientes es el menos estable? **(a)** ^{59}Ni; **(b)** ^{51}V; **(c)** ^{122}Sb; **(d)** ^{16}O; **(e)** ^{12}C.

Estructura de los compuestos orgánicos

26

Los granos de café contienen un alcaloide conocido como cafeína. La cafeína es un estimulante del sistema nervioso central produciendo un estado de alerta y mejor concentración. (Greg Vaughn/PacificStock.com)

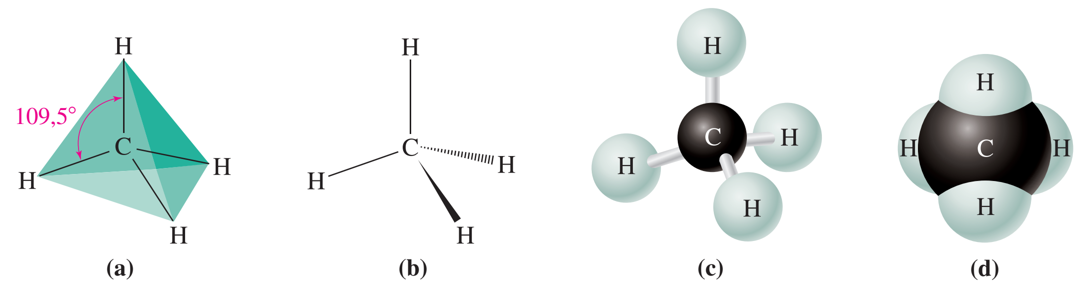
CONTENIDO

Para los químicos de comienzos del siglo XIX, la química orgánica consistía en el estudio de compuestos procedentes solamente de la materia viva, a la que se atribuía la «fuerza vital» necesaria para obtener estos compuestos. En 1928, Friedrich Wöhler se propuso sintetizar cianato de amonio, NH_4OCN, mediante la reacción

$$AgOCN(s) + NH_4Cl(aq) \xrightarrow{\Delta} AgCl(s) + NH_4OCN(aq)$$

El sólido cristalino blanco que obtuvo de la disolución no tenía ninguna de las propiedades del cianato de amonio, aunque sí tenía la misma composición. El compuesto no era NH_4OCN sino $(NH_2)_2CO$, *urea*, un compuesto orgánico. Wöhler comunicaba con entusiasmo su hallazgo a J. J. Berzelius: «Tengo que decirle que puedo preparar urea sin utilizar riñones humanos o caninos. El cianato de amonio es urea».

Desde entonces los químicos han sintetizado varios millones de compuestos orgánicos. En la actualidad los compuestos orgánicos comprenden el 98% de todas las sustancias químicas conocidas. En este capítulo ampliaremos la



▲ FIGURA 26.1
Representación de la molécula de metano
(a) Estructura tetraédrica mostrando el ángulo de enlace. **(b)** Representación de líneas y cuñas para representar la estructura tridimensional por medio de una fórmula estructural. Las líneas continuas representas enlaces en el plano del papel, las cuñas de trazos se dirigen *lejos* del observador (hacia dentro de la página) y las sólidas o de trazo grueso se dirigen *hacia* el observador (hacia fuera de la página). **(c)** Modelo de bolas y barras. **(d)** Modelo compacto.

RECUERDE
que los átomos de C del etano y el propano tienen hibridación sp^3, igual que los del metano. La geometría tetraédrica de los átomos de C de los alcanos hace que la cadena de propano no sea lineal.

introducción del Capítulo 3 examinando los tipos principales de compuestos orgánicos. También estudiaremos la estructura y propiedades de los compuestos orgánicos y consideraremos su obtención y aplicaciones. En el capítulo siguiente estudiaremos las reacciones que ocurren entre estos compuestos.

26.1 Introducción a los compuestos orgánicos y sus estructuras

Como se vio en el Capítulo 3, los compuestos orgánicos contienen átomos de carbono e hidrógeno, en combinación con unos pocos átomos más, como oxígeno, nitrógeno o azufre. El carbono merece un estudio especial por la capacidad de los átomos de C para formar entre sí fuertes enlaces covalentes dando lugar a cadenas lineales o ramificadas y ciclos. Las innumerables posibilidades para las disposiciones espaciales de los átomos de C son la causa del gran número y la gran variedad de compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos más simples son los formados por carbono e hidrógeno, los **hidrocarburos**. El hidrocarburo más sencillo es el metano, CH_4, componente principal del gas natural.

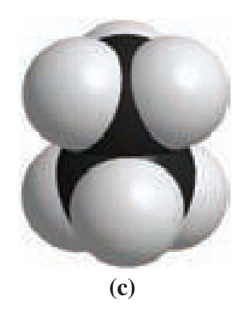
Según la teoría RPECV, la geometría de grupos de electrones en torno al átomo de C central del CH_4 debe ser tetraédrica (Figura 26.1a). Los cuatro átomos de H son equivalentes: equidistan del átomo de C y están enlazados a él por enlaces covalentes de igual fuerza. El ángulo entre dos cualesquiera de los enlaces C—H es 109,5°. En la Figura 26.1(b) se representa la estructura tridimensional del CH_4 por medio de la **notación de líneas y cuñas**, introducida en el Capítulo 10. La Figura 26.1 muestra también otras formas habituales de representar el metano.

El enlace del CH_4 es más fácil de describir con la teoría de enlace de valencia. Como se muestra en la Figura 11.7 (página 454), cada enlace carbono-hidrógeno es un enlace σ formado por el solapamiento de un orbital 1*s* del hidrógeno con un orbital sp^3 del átomo de carbono.

Si se quita uno de los átomos de H de una molécula de CH_4 queda el grupo $—CH_3$. A continuación suponga que se forma un enlace covalente entre dos de estos grupos $—CH_3$. La molécula resultante es el *etano*, C_2H_6 (Figura 26.2). Al aumentar el número de átomos de C en la cadena, se obtienen más hidrocarburos. La molécula con tres carbonos, el propano, C_3H_8, se muestra en la Figura 26.3.

H H
H—C—C—H
H H
(a)

H H H C C H H H
(b)



(c)

▲ FIGURA 26.2
Molécula de etano, C_2H_6
(a) Fórmula desarrollada.
(b) Estructura de líneas y cuñas.
(c) Modelo compacto.

Isomería constitucional

Como se ha visto anteriormente, los compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente fórmula desarrollada, se llaman *isómeros*. En química orgánica abundan distintas formas de isomería. En este capítulo consideraremos dos tipos de isómeros:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$$

(a)

$CH_3CH_2CH_3$

(b)

(c)

(d)

(e)

▲ FIGURA 26.3
Molécula de propano, C_3H_8
(a) Fórmula desarrollada. **(b)** Fórmula semidesarrollada. **(c)** Modelo de bolas y barras. **(d)** Modelo compacto. **(e)** Notación de líneas y cuñas.

constitucionales y estereoisómeros. Pero en esta sección nos centraremos en los isómeros constitucionales. Los **isómeros constitucionales** tienen diferentes enlaces y direfentes esqueletos. Por ejemplo, el C_4H_{10} tiene dos isómeros constitucionales, que se muestran a continuación:

◀ Como los isómeros constitucionales tienen fórmulas desarrolladas diferentes se les llama también isómeros estructurales, aunque esta denominación está desaconsejada por la IUPAC.

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Butano

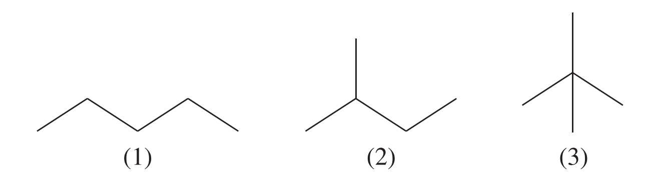
$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & CH_3 & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$$

Metilpropano

El butano tiene una sola cadena de cuatro átomos de carbono. El metilpropano tiene una cadena de tres átomos de carbono y un grupo $-CH_3$ unido por el segundo carbono. El butano es un hidrocarburo de cadena lineal, aunque la molécula no tiene forma lineal, y el metilpropano es un hidrocarburo de cadena ramificada. Como el butano y el metilpropano tienen diferentes fórmulas desarrolladas, son compuestos diferentes y tienen diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, el punto de ebullición del butano es −0,5 °C y el del metilpropano es −11,7 °C.

El número de isómeros constitucionales aumenta rápidamente con el número de átomos de carbono. Por ejemplo, el C_5H_{12} tiene solo tres isómeros (*véase* el Ejemplo 26.1) mientras que el $C_{10}H_{22}$ tiene 75 y el $C_{20}H_{42}$ tiene más de 300 000.

En el Capítulo 3 se mencionó una manera de simplificar la escritura de las estructuras orgánicas. Los enlaces se representan por rectas y, cuando se juntan dos rectas, hay un átomo de C. Se supone que unidos a los átomos de C existen los átomos de H suficientes para que cada átomo de C forme *cuatro* enlaces. Este tipo de fórmulas estructurales se denominan estructuras *de líneas y ángulos* o simplemente, estructuras *de líneas.* Observe que en las estructuras de líneas y ángulos de los tres isómeros del Ejemplo 26.1 que se muestran a continuación las rectas siguen un zigzag como el observado en las estructuras tridimensionales de estas moléculas.



Nomenclatura

Los primeros químicos orgánicos solían asignar nombres a los compuestos nuevos, relacionados con su origen o con alguna de sus propiedades. Algunos de estos nombres todavía se utilizan. El ácido cítrico se encuentra en los cítricos, el ácido úrico en la urea, el ácido fórmico en las hormigas (hormiga en latín es *formica*) y la morfina produce sueño

(de *Morfeo*, el antiguo Dios griego del sueño). Al irse sintetizando miles y miles de compuestos nuevos se hizo evidente que este sistema de asignar nombres era inviable. Después de utilizarse varios sistemas provisionales, se adoptó el recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

26.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En 1874, Van't Hoff y Le Bel publicaron por separado la hipótesis de que los cuatro enlaces del carbono central tenían disposición tetraédrica. Este es el comienzo de la estereoquímica. Parte de su justificación era que solamente se conocía un compuesto de fórmula CH_2X_2. Utilizando el compuesto CH_2F_2 como ejemplo, determine el posible número de isómeros si la orientación de los enlaces del átomo se carbono es tetraédrica y el posible número de isómeros si la orientación es plano-cuadrada.

EJEMPLO 26.1 Identificación de isómeros

Escriba las fórmulas desarrolladas de todos los isómeros constitucionales posibles con la fórmula molecular C_5H_{12}.

Planteamiento

Una forma de proceder es escribir en primer lugar la cadena de átomos de carbono más larga posible y añadir el número de hidrógenos necesarios (12, en este caso) para dar a cada C cuatro enlaces. A continuación, buscaremos los isómeros que tengan menos átomos de carbono en la cadena más larga.

Resolución

La cadena más larga que se puede dibujar tiene cinco átomos de carbono. Cuando se añaden los átomos de hidrógeno para darle a cada carbono cuatro enlaces, se obtiene la estructura (1).

```
(1)     H   H   H   H   H
        |   |   |   |   |
     H—C—C—C—C—C—H
        |   |   |   |   |
        H   H   H   H   H
```

Ahora busquemos los isómeros con cuatro átomos de C en la cadena más larga y uno en una rama lateral. Solo hay *una* posibilidad. Obsérvese que girando la estructura (2) de izquierda a derecha, se obtiene la estructura (2′), que es idéntica.

```
(2)      C            (2′)        C
         |                        |
     C—C—C—C              C—C—C—C
```

De nuevo se completa la estructura de este isómero añadiendo átomos de H.

```
        H  CH3 H   H
        |   |   |   |
     H—C—C—C—C—H
        |   |   |   |
        H   H   H   H
```

Consideremos finalmente una cadena de tres carbonos con dos ramas de un carbono. De nuevo solo hay *una* posibilidad.

```
        C                      CH3
        |                       |
     C—C—C    es decir,   CH3—C—CH3
        |                       |
        C                      CH3
```

Hay tres isómeros con la fórmula C_5H_{12}.

Conclusión

Debemos ser cuidadosos para reconocer que dos posibles estructuras son, en realidad, una misma como sucede con las estructuras (2) y (2′).

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba fórmulas semidesarrolladas para los cinco isómeros constitucionales posibles con la fórmula C_6H_{14}.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba fórmulas semidesarrolladas para los nueve isómeros constitucionales posibles con la fórmula C_7H_{16}.

En esta introducción a la nomenclatura consideraremos solo hidrocarburos que tengan todos los enlaces carbono-carbono simples. Estos hidrocarburos se denominan **hidrocarburos saturados** o alcanos. No hay problemas para nombrar los primeros: CH_4, metano; C_2H_6, etano; C_3H_8, propano. El primer problema surge con el C_4H_{10}, que tiene dos isómeros constitucionales, pero podemos resolverlo asignando los nombres *butano* al isómero de cadena lineal, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ e *isobutano* al isómero de cadena ramificada, $CH_3CH(CH_3)_2$. Este método no es adecuado para los alcanos C_5H_{12}, porque hay tres isómeros constitucionales (Ejemplo 26.1) y aún es menos adecuado para alcanos con un número mayor de átomos de carbono.

▲ Sello suizo conmemorativo del centenario de un congreso internacional celebrado en Ginebra, en el que se adoptó la nomenclatura sistemática de los compuestos orgánicos.

Para poder nombrar moléculas de mayor complejidad, debemos considerar la naturaleza de algunas de las cadenas laterales. Una cadena lateral es un alcano al que se le ha arrancado un átomo de hidrógeno. El grupo resultante se denomina grupo **alquilo**, y se nombra reemplazando la terminación *-ano* del hidrocarburo por la terminación *-ilo*. Por ejemplo: el grupo $—CH_3$ es el grupo metilo, y el $—CH_2CH_2CH_3$ es el grupo propilo. Una cadena lateral alquilo también se llama grupo alquilo sustituyente, porque reemplaza (sustituye) a un átomo de hidrógeno en la cadena principal. La Tabla 26.1 muestra los grupos alquilo más frecuentes. Podemos observar que algunos incorporan prefijos como *sec-* (abreviatura de secundario) o *terc-* (terciario). Se utilizan los términos *primario*, *secundario* y *terciario* para distinguir la naturaleza de los átomos de carbono en las moléculas orgánicas. Un **carbono primario** está unido a un solo átomo de carbono. Los átomos de carbono de los extremos de la cadena de alcano, son siempre carbonos primarios. Los átomos de hidrógeno unidos a un carbono primario se denominan **átomos de hidrógeno primarios** y el grupo alquilo que se forma al eliminar un átomo de hidrógeno primario, es un grupo primario. Un **carbono secundario** está unido a dos átomos de carbono y un **carbono terciario** a tres. Sus átomos de hidrógeno se nombran de la misma manera. Como puede verse en la Tabla 26.1, al arrancar un hidrógeno secundario resulta un grupo alquilo secundario, y al arrancar un hidrógeno terciario resulta un grupo alquilo terciario. Por último, un carbono unido a cuatro átomos de carbono, es un **carbono cuaternario**. La Figura 26.4 ilustra esta clasificación.

◄ Cuando se distingue entre los diferentes tipos de átomos de C y de H, también se utilizan los símbolos 1.°, 2.°, 3.° y 4.°, en lugar de las palabras primario, secundario, terciario y cuaternario.

Las reglas siguientes permiten nombrar los hidrocarburos ramificados sin ambigüedad, siempre que las reglas se apliquen secuencialmente.

◄ No intente memorizar estas reglas desde el principio. Vuelva sobre ellas según avanza en los ejemplos y se irán incorporando a su vocabulario de química orgánica.

1. Seleccione la cadena de carbonos *más larga* de la molécula y utilice el nombre del hidrocarburo con esta cadena como nombre base. Con la excepción de los nombres vulgares metano, etano, propano y butano, los prefijos griegos estándar sirven para relacionar el nombre con el número de átomos de C en la cadena, como en *pent*ano (C_5), *hex*ano (C_6), *hept*ano (C_7), *oct*ano (C_8), etc.
2. Considere que cada rama de la cadena principal es un grupo alquilo sustituyente. La Tabla 26.1 da los nombres de los grupos alquilo más frecuentes. Cuando el sustituyente es más complejo, se utilizan las reglas dadas anteriormente para nombrar el grupo lateral, recordando que debemos cambiar la terminación *-ano* por *-il*.
3. Numere los átomos de C de la cadena principal de manera que los sustituyentes aparezcan *en los números más bajos* posibles.
4. Asigne a cada sustituyente un nombre de acuerdo con su identidad química y el número del átomo de C al que está unido. Para sustituyentes idénticos utilice *di*, *tri*, *tetra* y así sucesivamente, y escriba el número del cabono correspondiente a cada sustituyente.
5. Separe los números entre sí mediante comas sin espacios y los números de las letras mediante guiones.
6. Escriba los sustituyentes según el *orden alfabético* de sus nombres, ignorando los prefijos *di-*, *tri-*, *sec-* y *terc-*. Así, el *terc*-butil precede al metil en el nombre 4-*terc*-butil-2-metilheptano. Sin embargo, el prefijo *iso-* no se ignora al ordenar alfabéticamente

26.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible que una molécula orgánica contenga un átomo de hidrógeno cuaternario?

TABLA 26.1 Grupos alquilo más frecuentes

Nombre común	IUPAC nombre	Fórmula estructural
Metilo	Metilo	$-CH_3$
Etilo	Etilo	$-CH_2CH_3$
Propilo[a]	Propilo	$-CH_2CH_2CH_3$
Isopropilo	1-Metiletilo	CH_3CHCH_3 (enlace en el C central)
Butilo[a]	Butilo	$-CH_2CH_2CH_2CH_3$
Isobutilo	2-Metilpropilo	$-CH_2CHCH_3$ (con CH_3 sobre el CH)
sec-Butilo[b]	1-Metilpropilo	$CH_3CHCH_2CH_3$ (enlace en el CH)
terc-Butilo[c]	1,1-Dimetiletilo	CH_3CCH_3 (con CH_3 sobre el C; enlace en el C)

[a] Anteriormente se utilizaba el prefijo normal o *n*- para indicar un grupo alquilo de cadena lineal, como por ejemplo *n*-propilo o *n*- butilo…
[b] *sec* = secundario
[c] *terc* = terciario

$CH_3-CH_2-C(CH_3)(H)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$

2,2,4-trimetilhexano

C = carbono primario
C = carbono secundario
C = carbono terciario
C = carbono cuaternario

▲ FIGURA 26.4
Clasificación de los átomos de carbono e hidrógeno
En el 2,2,4-trimetilhexano, hay cinco carbonos primarios (en negro), dos secundarios (en azul), uno terciario (en gris) y uno cuaternario (en rojo). Los hidrógenos unidos a un carbono primario son hidrógenos primarios. Análogamente, los hidrógenos secundarios o terciarios están unidos a carbonos secundarios o terciarios, respectivamente.

Grupos funcionales

En los compuestos orgánicos suele haber otros elementos además del carbono y el hidrógeno. Estos elementos aparecen en agrupaciones diferenciadas de uno o varios átomos, denominadas **grupos funcionales**. En el Capítulo 3 se han introducido algunos de ellos, como el

EJEMPLO 26.2 Nomenclatura de un alcano

Proporcione el nombre IUPAC adecuado del siguiente compuesto, componente importante de la gasolina.

$$\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{C}(CH_3)_2-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{CH}(CH_3)-\underset{5}{CH_3}$$

Planteamiento

Aplicaremos las reglas dadas anteriormente. Con un poco de práctica, se pueden aplicar dichas reglas sin releerlas.

Resolución

Los átomos de carbono están numerados en rojo y las cadenas laterales sustituyentes a nombrar se indican en azul. La cadena más larga tiene cinco átomos de carbono y los carbonos se numeran de manera que el que tiene dos sustituyentes sea el número 2 en vez del 4. Los tres sustituyentes son grupos metilo, $-CH_3$. Dos grupos metilo están en el segundo átomo de carbono y el tercero está en el cuarto carbono. El nombre correcto es 2,2,4-trimetilpentano.

Conclusión

Si hubiésemos numerado los átomos de C de derecha a izquierda, habríamos obtenido el nombre 2,4,4-trimetilpentano. Sin embargo, este nombre *no* es aceptable porque no utiliza los números *más pequeños* posibles.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Proporcione el nombre IUPAC adecuado del hidrocarburo $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (*Sugerencia*: los grupos CH_3 entre paréntesis están unidos solamente al átomo de C que le precede.)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Proporcione el nombre IUPAC adecuado del hidrocarburo $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ (*Sugerencia*: *véase* la sugerencia del Ejemplo práctico A.)

EJEMPLO 26.3 Escritura de la fórmula correspondiente al nombre de un alcano

Escriba una fórmula semidesarrollada para el 4-*terc*-butil-2-metilheptano.

Planteamiento

El nombre nos dice que el compuesto es un heptano con dos grupos sustituyentes, el *terc*-butilo y el metilo, en posiciones 4 y 2 respectivamente.

Resolución

Como el compuesto es un heptano, la cadena más larga tiene siete átomos de carbono.

$$C-C-C-C-C-C-C$$

Empezando por la izquierda, unimos un grupo metilo al segundo átomo de C.

```
    CH3
    |
C — C — C — C — C — C — C
```

A continuación unimos un grupo *terc*-butilo al cuarto átomo de C.

```
                CH3
                |
          CH3 — C — CH3
    CH3         |
    |           |
C — C — C — C — C — C — C
```

Finalmente añadimos todos los restantes átomos de hidrógeno, de manera que todos los átomos de carbono tengan cuatro enlaces.

```
                         CH3
                         |
          CH3      CH3 — C — CH3
          |              |
   CH3 — CH — CH2 — CH — CH2 — CH2 — CH3
```

Conclusión

Para comprobar la respuesta, se pueden aplicar las reglas de nomenclatura anteriores a la estructura que hemos dibujado. Debe obtenerse el mismo nombre del enunciado.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba una fórmula semidesarrollada para el 3-etil-2,6-dimetilheptano.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba una fórmula semidesarrollada para el 3-isopropil-2-metilpentano.

grupo —OH en los alcoholes y el grupo —COOH en los ácidos carboxílicos. La Tabla 26.2 relaciona los tipos principales de compuestos orgánicos con sus grupos funcionales distintivos en rojo. Las propiedades físicas y químicas de las moléculas orgánicas dependen, generalmente, de los grupos funcionales presentes. Los compuestos con el mismo grupo funcional tienen propiedades químicas similares. Así, una forma conveniente de estudiar la química orgánica es considerar las propiedades asociadas a los grupos funcionales.

En algunos casos, un grupo funcional simplemente toma el lugar de un átomo de H en la cadena o anillo de hidrocarburo. Este es el caso de los alcoholes y los haluros de alquilo (también llamados haloalcanos). Al nombrar los alcoholes y los haluros de alquilo, debemos identificar la posición del grupo —OH o átomo de halógeno en la molécula. Por ejemplo, consideremos las posibilidades existentes cuando un átomo de Br sustituye a un átomo de H en el pentano:

```
CH3CH2CH2CH2CH2Br     CH3CH2CH2CHCH3     CH3CH2CHCH2CH3
                                |                 |
                                Br                Br
  1-Bromopentano      2-Bromopentano      3-Bromopentano
```

Br Br Br

TABLA 26.2 Clases de compuestos orgánicos y sus grupos funcionales

Clase	Fórmula general estructural[a]	Ejemplo	Nombre del ejemplo
Alcano	$R-H$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano
Alqueno	$>C=C<$	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	1-Penteno
Alquino	$-C\equiv C-$	$CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	2-Octino
Alcohol	$R-OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-Butanol
Haluro de alquilo	$R-X$[b]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-Bromohexano
Éter	$R-O-R'$	$CH_3-O-CH_2CH_2CH_3$	1-Metoxipropano (metil propil éter)[c]
Amina	$R-NH_2$	$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	1-Aminopropano (propilamina)[c]
Aldehído	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$	Butanal (butiraldehído)[c]
Cetona	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R'$	$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}CH_2CH_2CH_3$	3-Hexanona (etil propil cetona)[c]
Ácido carboxílico	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$	$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$	Ácido butanoico (ácido butírico)[c]
Éster	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OR'$	$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OCH_3$	Butanoato de metilo (butirato de metilo)[c]
Amida	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	Butanamida (butiramida)[c]
Areno	$Ar-H$[d]	$C_6H_5-CH_2CH_3$	Etilbenceno
Haluro de arilo	$Ar-X$[b]	C_6H_5-Br	Bromobenceno
Fenol	$Ar-OH$	$Cl-C_6H_4-OH$	4-Clorofenol (p-clorofenol)[c]

[a] El grupo funcional se presenta en rojo. R y R′ representa un grupo alquilo.
[b] X representa un átomo de halógeno: F, Cl, Br o I.
[c] Nombre no sistemático.
[d] Ar representa un grupo aromático (*arilo*) como el anillo de beceno.

Estos tres monobromopentanos tienen el mismo esqueleto y difieren solamente en la posición del átomo de bromo en la cadena de carbono. Obsérvese que al nombrarlos, hemos incluido el número del átomo de carbono donde se encuentra el Br sustituyente.

En este capítulo se estudiarán distintos tipos de compuestos orgánicos, sus estructuras y propiedades, y en el siguiente se estudiarán las reacciones características.

26.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es el nombre IUPAC para el $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$? Puede ser conveniente revisar la Sección 3.7.

26.2 Alcanos

En esta sección se estudian algunas propiedades de los alcanos. La característica esencial de las moléculas de los hidrocarburos **alcano** es que solamente tienen enlaces covalentes simples. Se dice que los enlaces de estos compuestos son *saturados*.

La complejidad de los alcanos varía desde el metano, CH_4, hasta moléculas con 50 o más átomos de carbono. La mayor parte tienen la fórmula C_nH_{2n+2}, y cada alcano difiere del que le precede en un —CH_2— o grupo *metileno*. Las sustancias cuyas moléculas difieren solo en una unidad constante como —CH_2— se dice que forman una **serie homóloga**. Los miembros de una de estas series tienen propiedades físicas y químicas muy similares. Los datos la Tabla 26.3 muestran que los puntos de ebullición están relacionados con las polarizabilidades y formas moleculares como se indica en la Sección 12.1. Entre las moléculas de cadena lineal hay atracciones intermoleculares más fuertes y los puntos de ebullición son más altos. Los isómeros con estructuras más compactas tienen puntos de ebullición más bajos.

◀ Los alcanos son sustancias no polares, insolubles en agua, con puntos de fusión y ebullición relativamente bajos.

26.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Muestre el significado de serie homóloga escribiendo una serie homóloga de haluros de alquilo.

Conformaciones

Los modelos de barras y bolas permiten visualizar un importante tipo de movimiento de las moléculas de alcanos: la rotación de un grupo respecto de otro en torno al enlace σ que los conecta. Las **conformaciones** son las posibles ordenaciones espaciales de una molécula. Una conformación puede ser convertida en otra por rotación alrededor del enlace σ. La Figura 26.5 muestra una de las muchas conformaciones posibles de la molécula de CH_3CH_3. La ordenación espacial de los átomos de H se pueden ver más claramente si se mira la molécula en la dirección del enlace C—C, como en la Figura 26.5(a). Cuando la molécula se ve de esta forma, el átomo de carbono posterior estará oculto por el átomo delantero (*véase* la Figura 26.5b), pero los enlaces a los átomos de hidrógeno son claramente visibles. En la Figura 26.5(c) se mues-

TABLA 26.3 Puntos de ebullición de algunos alcanos isométricos

Fórmula	Isómero	Punto de ebullición °C	Fórmula	Isómero	Punto de ebullición °C
C_4H_{10}	Butano	−0,5	C_6H_{14}	Hexano	68,7
	Metilpropano	−11,7		3-Metilpentano	63,3
C_5H_{12}	Pentano	36,1		2-Metilpentano	60,3
	2-Metilbutano	27,9		2,3-Dimetilbutano	58,0
	2,2-Dimetilpropano	9,5		2,2-Dimetilbutano	49,7

(a) (b) (c)

▲ FIGURA 26.5
Conformación alternada del etano
Cuando la molécula de etano se observa en la dirección del enlace C—C, como se indica en **(a),** el átomo de C posterior queda oculto por el el átomo de C delantero, como se muestra en **(b).** En la proyección de Newman, **(c),** el átomo de C frontal se coloca en la intersección de los tres brazos de la Y invertida, y el carbono posterior se representa por un círculo.

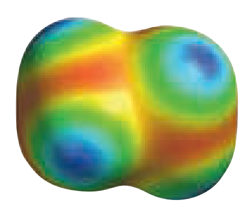
► Las proyecciones Newman se llaman así en honor del profesor de química Melvin S. Newman de la Ohio State University, que introdujo esta representación en 1952 para ayudar a sus estudiantes a entender las conformaciones, la estereoquímica y la simetría de las moléculas orgánicas.

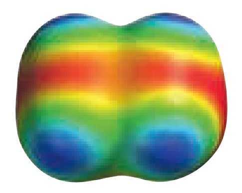
tra la vista del enlace C—C de forma diferente. En esta representación, llamada *proyección Newman*, el átomo de carbono frontal se sitúa en el punto de intersección de las líneas que representan los enlaces carbono-hidrógeno. El átomo de carbono posterior se representa por un círculo y sus enlaces se proyectan hacia afuera del círculo. Las proyecciones Newman se utilizan para representar las muchas y diferentes ordenaciones espaciales que resultan rotando alrededor del enlace σ. En la Figura 26.5 se muestra la conformación llamada *conformación alternada.* En esta conformación, los enlaces carbono-hidrógeno de un grupo $—CH_3$ se colocan exactamente a medio camino entre los del otro grupo $—CH_3$ y los átomos de H se encuentran lo más apartados posible, unos de otros.

Se puede obtener una segunda conformación rotando uno de los grupos metilo de la conformación alternada, 60° alrededor del eje C—C, como se muestra en la Figura 26.6. Cuando la conformación resultante se observa a lo largo del eje C—C, todos los átomos de H del primer carbono quedan exactamente enfrente de los del segundo átomo de carbono. Esta conformación se denomina conformación *eclipsada*. Para hacer visibles los átomos de H posteriores en la proyección Newman, se dibujan ligeramente desviados de su posición eclipsada. Las conformaciones alternada y eclipsada representan los dos extremos de todas las posibles conformaciones.

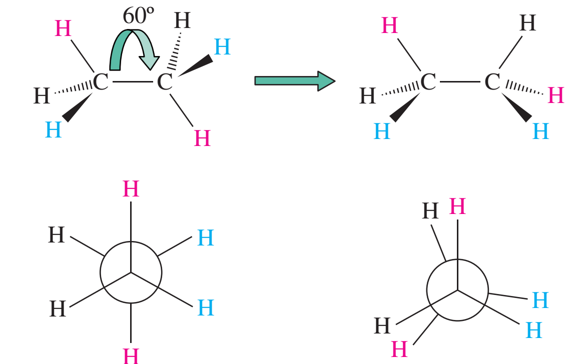
Los mapas de potencial electrostático para las conformaciones alternada y eclipsada del etano, se muestran al margen. En la conformación alternada, los átomos de hidrógeno (regiones en azul) están lo más lejos posible, unos de otros, mientras que en la conformación eclipsada están lo más cerca posible.

La energía necesaria para convertir la conformación alternada en eclipsada, para el etano, es aproximadamnete 12,0 kJ mol^{-1}. Debido a este requerimiento de energía, se dice que hay una *barrera de rotación interna*, y que los grupos $—CH_3$ no rotan completamente libres alrededor del enlace C—C. Sin embargo, la barrera de rotación interna es suficientemente pequeña como para que las moléculas, a temperatura ambiente, pue-

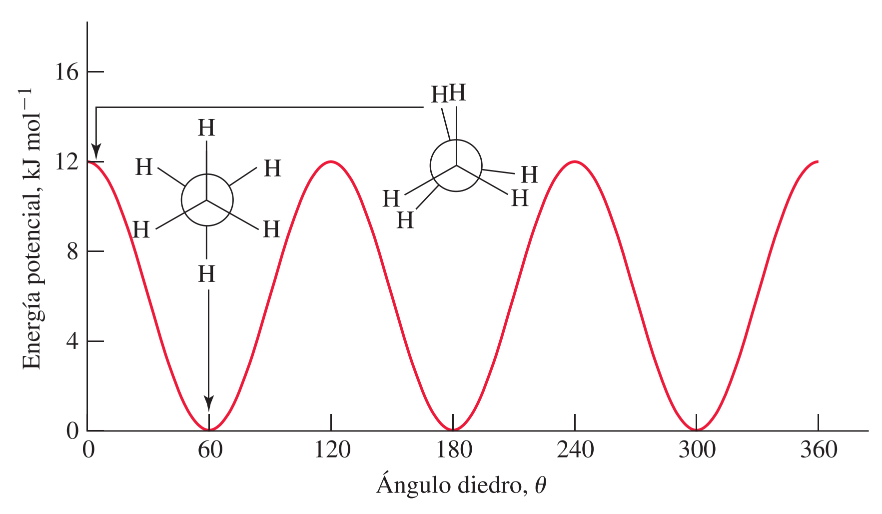

Conformación alternada


Conformación eclipsada

RECUERDE
que la barrera de rotación interna en el etano (12 kJ mol^{-1}) es comparable a la fuerza de muchas fuerzas intermoleculares estudiadas en el Capítulo 12.



► FIGURA 26.6
Conformaciones alternada y eclipsada del etano
Cuando el grupo metilo de la derecha se gira 60 ° alrededor del eje C—C, la conformación alternada se convierte en conformación eclipsada.



▲ FIGURA 26.7
Diagrama de energía potencial de la rotación interna de los grupos metilo del etano

▲ El ángulo diedro, θ, es el ángulo de rotación alrededor del eje carbono-carbono.

dan interconvertirse rápidamente de una conformación a la otra. Por esta razón, la rotación alrededor del enlace C—C se llama a veces, *rotación libre*. La barrera de rotación interna surge porque cuando la molécula se convierte desde la conformación alternada a la eclipsada a través de todas las conformaciones posibles, los enlaces C—H de un grupo —CH_3 pasan cerca de los enlaces C—H del otro grupo —CH_3 y los electrones de estos enlaces van sintiendo una repulsión creciente. La conformación eclipsada tiene una energía más alta porque en esta conformación los electrones de los enlaces C—H de un grupo —CH_3 están próximos a los electrones de los enlaces C—H del otro grupo metilo.

La conversión de una conformación a otra se puede seguir por medio del ángulo diedro, θ, que es el ángulo de rotación alrededor del eje carbono-carbono, como se muestra al margen. Cuando $\theta = 0°$, la molécula está en la conformación eclipsada, y cuando $\theta = 60°$, en la conformación alternada. Las variaciones de energía que tienen lugar cuando la molécula de etano se convierte de una en otra, se muestra gráficamente en la Figura 26.7. La diferencia de energía entre las conformaciones eclipsada y alternada se denomina energía rotacional o **energía de torsión**. En la conformación eclipsada hay tres interacciones de los enlaces C—H y cada enlace C—H contribuye con 4,0 kJ mol^{-1} a la interacción.

Consideremos la rotación alrededor del los enlaces C—C en el propano, $CH_3CH_2CH_3$, que es el siguiente miembro de la serie homóloga. El diagrama de energía potencial del propano es similar al del etano. Sin embargo, hay una importante diferencia, la diferencia de energía entre la conformación eclipsada y alternada, y por tanto la barrera de rotación, es mayor en el propano (13,6 kJ mol^{-1}) que en el etano (12,0 kJ mol^{-1}). Las proyecciones Newman para las conformaciones del propano pueden ayudar a entender esta diferencia. Las proyecciones Newman de las conformaciones eclipsada y alternada del propano se muestran al margen, y son similares a las del etano, excepto que uno de los átomos de H se reemplaza por un grupo metilo. La conformación eclipsada del propano tiene dos interacciones de enlaces C—H y una entre un enlace C—H y un enlace carbono-grupo metilo. Si suponemos que cada enlace C—H contribuye con 4,0 kJ mol^{-1} a la barrera de rotación, como ocurría en el etano, la interacción entre el enlace carbono-hidrógeno y el enlace carbono-grupo metilo contribuye con $(13,6 - 2 \times 4,0) = 5,6$ kJ mol^{-1}. Por tanto, la interacción entre el enlace carbono-hidrógeno y el enlace carbono-grupo metilo es un poco más repulsiva que la interacción entre dos enlaces C—H.

Alternada

Eclipsada

El siguiente miembro de la serie homóloga es el butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Si numeramos los carbonos del 1 al 4, tendremos dos enlaces C—C, C1—C2 y C2—C3, que pueden formar confórmeros. (El enlace C3—C4 es equivalente al C1—C2, porque es igual numerar los carbonos de izquierda a derecha o de derecha a iz-

quierda.) Cuando la molécula de butano se ve a lo largo del eje C1—C2, se obtienen las siguientes proyecciones de Newman, para las conformaciones alternada y eclipsada:

H, C2, H, H, H, C1, CH_2CH_3

Alternada

H H, C3 C4, CH_2CH_3, H, H, H

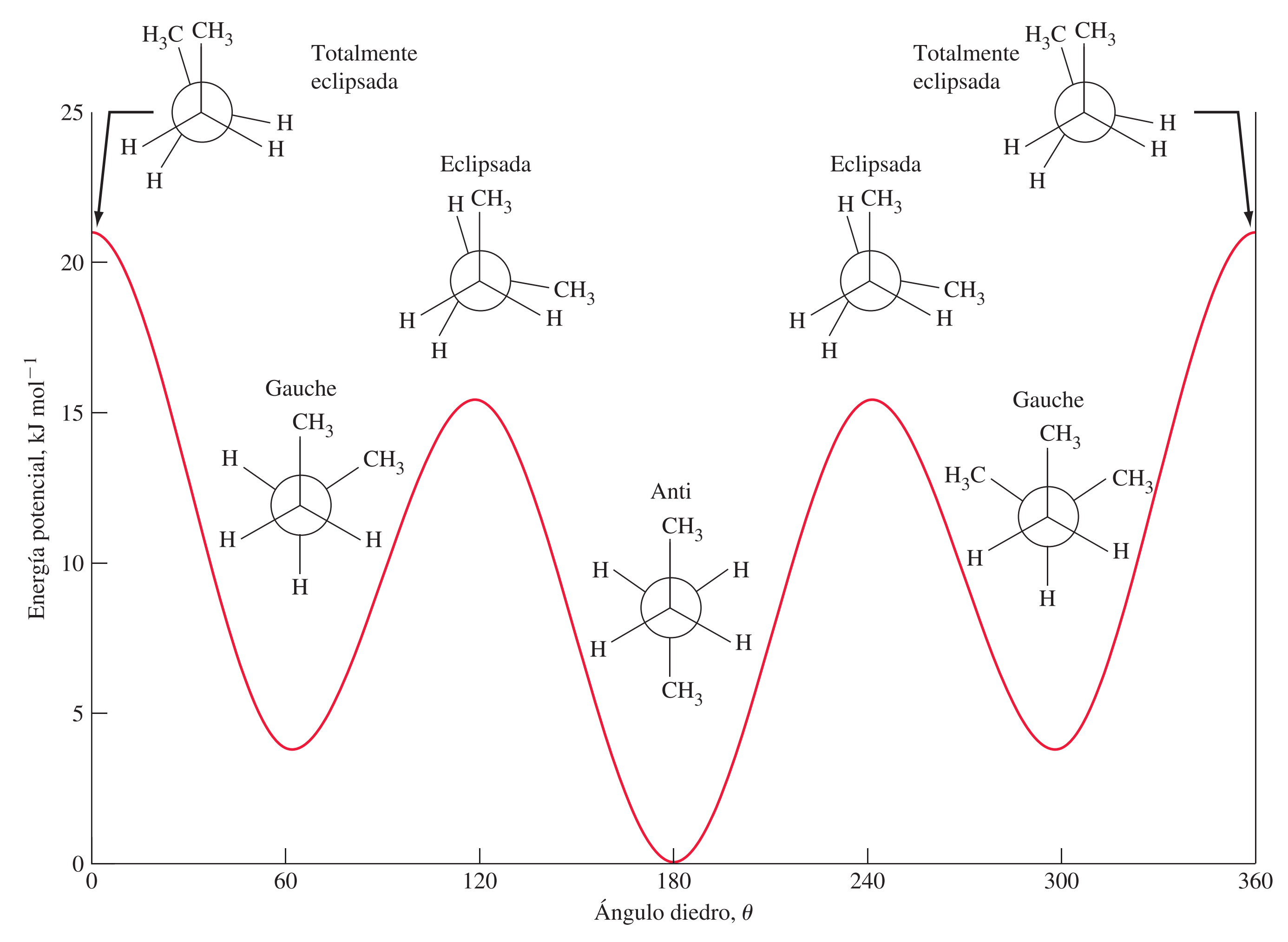
Eclipsada

► Cuando se dibujan proyecciones Newman de moléculas es costumbre poner el carbono numerado con un número más bajo, al frente de la proyección.

26.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Tendrán la misma energía todos los confórmeros eclipsados alrededor del eje C1—C2 en el butano?

Cuando se ve la molécula de butano a lo largo del eje C2—C3 se pueden identificar varias conformaciones eclipsadas y alternadas (Figura 26.8). Hay dos confor-



▲ FIGURA 26.8
Conformaciones y energía potencial para la rotación alrededor del enlace C2—C3 en el butano

maciones eclipsadas distintas, la eclipsada y la totalmente eclipsada, y dos conformaciones alternadas distintas, la anti y la gauche. La totalmente eclipsada es la que tiene más alta energía porque en esta conformación, los dos constituyente más grandes se eclipsan uno a otro, e interfieren entre sí, como se muestra en la Figura 26.9. La interferencia (amontonamiento) de grandes sustituyentes se denomina *impedimento estérico*.

De las conformaciones mostradas en la Figura 26.8, la conformación anti es la de más baja energía porque los grupos metilo se encuentran lo más alejados posible. Esta conformación se denomina **anti** porque los grupos metilo están diagonalmente opuestos. La otra conformación alternada tienen los grupos metilo a la izquierda o derecha del otro, y se denominan **gauche**. (*Gauche* es izquierda en francés.)

▲ FIGURA 26.9
Impedimento estérico en la conformación totalmente eclipsada del butano
En la conformación totalmente eclipsada, los dos grupos metilo interfieren entre sí.

EJEMPLO 26.4 Selección del confórmero más estable de un alcano

Dibuje la conformación de menor energía del 2,3-dimetilpentano cuando la molécula es vista a lo largo del eje C2—C3.

Planteamiento

Primero debemos dibujar un diagrama de la estructura molecular e identificar el eje C2—C3, para poder dibujar la proyección de Newman correspondiente al enlace C2—C3. La estructura de menor energía es la que minimiza las repulsiones entre los sustituyentes.

Resolución

El diagrama estructural para el 2,3-dimetilpentano es:

En el carbono C2 están unidos un átomo de hidrógeno y dos grupos metilo. Hay tres grupos distintos unidos al carbono C3: un átomo de hidrógeno, un grupo metilo y un grupo etilo. La conformación de energía más baja es aquella en la que los grupos alquilo estén alternados. Ademas, debemos minimizar el número de interacciones gauche entre los grupos más grandes.

Debemos construir una proyección Newman de la molécula vista a lo largo del enlace C2—C3. Primero dibujamos un círculo que representa el carbono de atrás; después añadimos las líneas de los enlaces formados por el carbono frontal, y finalmente las del carbono de atrás.

Ahora podemos añadir los grupos para construir el 2,3-dimetilpentano. Añadamos dos grupos metilo y un hidrógeno al segundo átomo de carbono. Observe que no importa el orden de colocación de los grupos.

Ahora debemos añadir un átomo de hidrógeno así como un grupo metilo y otro etilo al carbono trasero. Hay tres posibles conformaciones alternadas.

(a) **(b)** **(c)**

(continúa)

¿Cuál de estas conformaciones es la de menor energía? La conformación (a) tiene dos interacciones gauche, pero las conformaciones (b) y (c) tienen tres. Por consiguiente, la conformación (a) es la de menor energía.

Conclusión

Al resolver este problema, hemos considerado la rotación alrededor de un enlace carbono-carbono particular. Recuerde que simultáneamente están ocurriendo las rotaciones de los otros enlaces carbono-carbono, una complicación que no consideramos.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Dibuje las proyecciones Newman de las conformaciones alternadas del 2-metilpentano cuando se ve la molécula a lo largo del enlace C1—C2. Ordene las conformaciones por orden creciente de energía (de la más baja a la más alta).

EJEMPLO PRÁCTICO B: Dibuje un diagrama de energía potencial para la rotación alrededor del enlace C1—C2 en el 1-cloropropano.

Preparación de alcanos

La principal fuente de alcanos es el petróleo, como se describe al final de esta sección, pero también hay métodos de laboratorio para su preparación. En presencia de un catalizador metálico, como Pt, Pd o Ni, los hidrocarburos insaturados, que contienen un doble o triple enlace, se pueden convertir en alcanos por la adición de átomos de H a los enlaces múltiples.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Pt, Pd, o Ni}} CH_3{-}CH_3 \qquad \textbf{(26.1)}$$

▶ La Figura 23.3 presenta una representación esquemática del papel que juega el catalizador en la Ecuación (26.1).

En otro tipo de reacción, los hidrocarburos halogenados reaccionan con un metal alcalino para producir alcanos de doble número de átomos de carbono (Ecuación 26.2). Por último, las sales alcalinas de ácidos carboxílicos se pueden fusionar con hidróxidos de metales alcalinos formándose carbonato de sodio y un alcano con un átomo de carbono menos que el carboxilato metálico (Ecuación 26.3).

$$2\,CH_3CH_2Br + 2\,Na \xrightarrow{\text{calor/presión}} 2\,NaBr + CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad \textbf{(26.2)}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}ONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CH_4 \qquad \textbf{(26.3)}$$

Alcanos a partir de petróleo

Los alcanos de menor masa molecular, metano y etano, se encuentran en el gas natural. El propano y el butano se encuentran disueltos en el petróleo; de donde se pueden extraer como gases y se comercializan como gas de petróleo licuado (GPL). Los alcanos más altos se obtienen de la destilación fraccionada del petróleo, que es una compleja mezcla de más de 500 compuestos. La Tabla 26.4 enumera las principales fracciones del petróleo. (Los principios del equilibrio líquido-vapor que rigen la destilación fraccionada se estudiaron en la página 575.)

TABLA 26.4 Fracciones principales del petróleo

Intervalo de ebullición, °C	Composición	Fracción	Aplicaciones
Menos de 0	C_1 a C_4	Gas	Combustible gaseoso
0-50	C_5 a C_7	Éter de petróleo	Disolventes
50-100	C_6 a C_8	Ligroína	Disolventes
70-150	C_6 a C_9	Gasolina	Combustible para motores
150-300	C_{10} a C_{16}	Queroseno	Combustible para aeronaves y diésel
Más de 300	C_{16} a C_{18}	Gasoil	Combustible diésel, petróleo para craqueo
—	C_{18} a C_{20}	Lubricante	Lubricantes, aceites minerales, petróleo para craqueo
—	C_{21} a C_{40}	Parafina	Parafina para velas, papel parafinado
—	más de C_{40}	Residuo	Alquitrán, asfalto, impermeabilización

No todos los componentes de la gasolina son igualmente deseables en los combustibles. Algunos arden mejor que otros. (La combustión con explosiones da lugar a detonaciones en el motor.) El hidrocarburo, *2,2,4-trimetilpentano*, un isómero constitucional del octano, es un combustible excelente para motores y se le asigna un número de octano u octanaje de 100. El *heptano* arde con detonaciones, es un mal combustible, se le asigna un octanaje 0. Estos dos hidrocarburos sirven de base para establecer la calidad de los combustibles de automóviles. Para ello se identifica la composición de una mezcla de *n*-heptano y 2,2,4-trimetilpentano con las mismas características que la gasolina considerada. Por ejemplo, a una gasolina que arde igual que una mezcla de 87% de 2,2,4-trimetilpentano y 13% de heptano, se le asigna un número de octano de 87. En general, los hidrocarburos de cadena ramificada tienen números de octano más altos (arden mejor) que los hidrocarburos lineales correspondientes.

▲ Unidad de craqueo catalítico en una refinería de petróleo.

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

2,2,4-Trimetilpetano
Número de octano: 100

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

n-Heptano
Número de octano: 0

La gasolina obtenida por destilación fraccionada del petróleo tiene un número de octano de 50-55 y no es adecuada para los automóviles, los cuáles requieren combustibles con un número de octano próximo a 90. La fracción de la gasolina debe modificarse sustancialmente. En el *craqueo térmico* las moléculas grandes de hidrocarburo se escinden en moléculas del tamaño de las de la gasolina. La obtención de hidrocarburos de cadena ramificada se favorece mediante catalizadores especiales. Por ejemplo, la molécula $C_{15}H_{32}$ puede escindirse en C_8H_{18} y C_7H_{14}. El proceso de *reformado* o isomerización convierte los hidrocarburos de cadenal lineal en hidrocarburos ramificados y otros tipos de hidrocarburos con números de octano altos. En el craqueo térmico y catalítico, algunos hidrocarburos de masa molecular baja se unen entre sí formando hidrocarburos de masa molecular más alta por un proceso denominado *alquilación*.

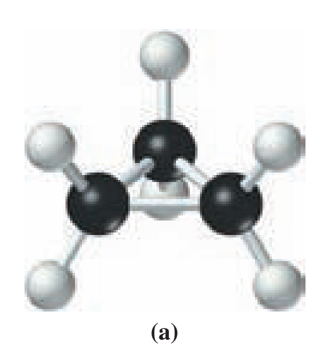
◀ Los procesos de craqueo, reformado y alquilación no solo producen una gasolina de mayor octanaje, sino que también aumentan el rendimiento de gasolina obtenida a partir del petróleo bruto.

El número de octano de la gasolina puede mejorarse aún más añadiendo compuestos antidetonantes que eviten la combustión prematura. Anteriormente el aditivo preferido era el tetraetil plomo, $(C_2H_5)_4Pb$. Los aditivos con plomo ya no se utilizan en la mayoría de los países debido a la toxicidad del plomo y en su lugar se utilizan sustitutos como los hidrocarburos oxigenados metanol y etanol.

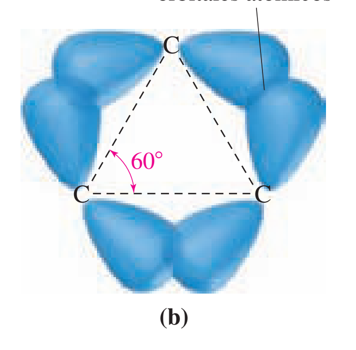
26.3 Cicloalcanos

Los alcanos con estructura de cadena tienen la fórmula C_nH_{2n+2}. Los alcanos pueden tener también estructuras de anillo o cíclicas, estos alcanos se denominan *cicloalcanos*. Se puede considerar que estos anillos se forman al unirse los dos extremos de una cadena lineal por eliminación de un átomo de hidrógeno de cada extremo. Los cicloalcanos sencillos tienen la fórmula C_nH_{2n}. He aquí algunos ejemplos:

Ciclopropano	Ciclobutano	Ciclopentano	Ciclohexano
C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}



(a)



(b)

▲ FIGURA 26.10
Tensión del anillo del ciclopropano
(a) Modelo de bolas y barras.
(b) Descripción del ciclopropano basada en el enlace de valencia utilizando híbridos sp^3 que conduce a un pequeño solapamiento de los orbitales y, por tanto, a enlaces débiles.

► La energía del enlace C—C en el ciclopropano es 298 kJ mol^{-1}. Esta energía es sustancialmente menor que energía del enlace C—C de 347 kJ mol^{-1} dada en la Tabla 10.3.

Las representaciones de líneas y ángulos de los cuatro cicloalcanos que se acaban de mostrar pueden inducir a pensar que los átomos de carbono en los cicloalcanos se encuentran en el mismo plano. Como veremos más adelante, el ciclopropano es el único que tiene sus átomos de carbono en un anillo plano.

Las reglas de nomenclatura dadas en la sección anterior pueden usarse para nombrar cicloalcanos con grupos sustituyentes, el siguiente compuesto sería 1,1,3-trimetilciclopentano.

Tensión de anillo en los cicloalcanos

Es necesario estudiar los enlaces de los cicloalcanos porque en estas moléculas, la hibridación sp^3 de los carbonos forma enlaces que no necesariamente son de 109,5°. Por ejemplo, los ángulos de enlace C—C—C en el ciclopropano son de 60° (Figura 26.10). Como el ángulo de enlace en el ciclopropano es mucho más pequeño que el ángulo de enlace ideal de 109,5°, la molécula de ciclopropano está «tensionada». Como se muestra en la Figura 26.10(b), los orbitales sp^3 en el ciclopropano no se solapan tan intensamente como lo hacen en una cadena lineal de alcano, y como resultado de este menor solapamiento, el enlace C—C en el ciclopropano es más débil que en el propano o en otro alcano de cadena lineal, y por ello, el ciclopropano es más reactivo que un alcano de cadena lineal.

Se pueden utilizar los calores de combustión para estimar la tensión del anillo de los cicloalcanos. La Tabla 26.5 muestra los calores de combustión del propano, butano, pentano y hexano, junto con los correspondientes de los cicloalcanos. Para los alcanos de cadena lineal, el calor de combustión cambia en aproximadamente 658 kJ mol^{-1} por cada grupo CH_2 añadido. Esto sugiere que cada grupo CH_2 contribuye con 658 kJ mol^{-1} al calor de combustión. La fórmula de un cicloalcano se puede escribir como $(CH_2)_n$ y, si suponemos que los enlaces C—C que unen los grupos CH_2 en los cicloalcanos son iguales a los de las cadenas lineales, el calor de combustión de un cicloalcano sería, aproximadamente, $-n \times 658$ kJ mol^{-1}. La energía asociada con la tensión del anillo se libera como calor en la combustión del compuesto y el calor de combustión es más negativo de lo esperado. Los calores de combustión de algunos cicloalcanos se encuentran en la Tabla 26.5. La diferencia entre los valores estimado y experimental es una medida de la tensión del anillo de los cicloalcanos. Estos valores también se muestran en la tabla. Los datos de la Tabla 26.5 muestran que la tensión del anillo disminuye del ciclopropano al ciclohexano, que se encuentra casi libre de tensión. Más adelante estudiaremos las causas.

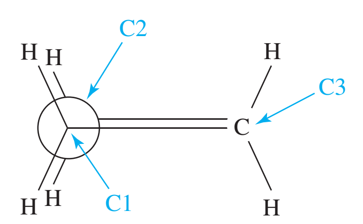
Los datos de la Tabla 26.5 demuestran que el ciclopropano y el ciclobutano tienen una tensión de anillo importante. Sin embargo, la *tensión de anillo por grupo CH_2* es sustancialmente mayor en el ciclopropano (39 kJ mol^{-1}) que en el ciclobutano

TABLA 26.5 Calores de combustión y tensiones de anillo de los cicloalcanos (kJ mol^{-1})

Alcano	$\Delta_c H°$ experimental	Contribución al $\Delta_c H°$ de cada grupo CH_2	Cicloalcano	$\Delta_c H°$ experimental	$\Delta_c H°$ estimada[b]	Tensión de anillo[c]
propano	−2220		ciclopropano	−2092	−1974	118
butano	−2877	−657[a]	ciclobutano	−2744	−2632	112
pentano	−3536	−659	ciclopentano	−3320	−3290	30
hexano	−4194	−658	ciclohexano	−3948	−3948	0

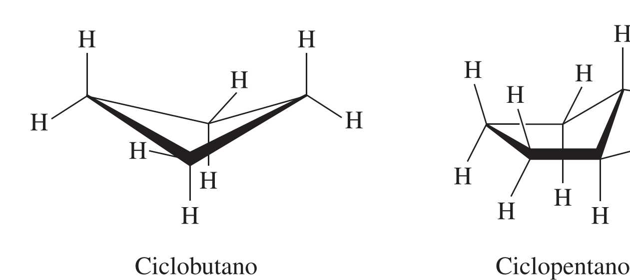
[a] La diferencia entre valores sucesivos de $\Delta_c H°$ es la contribución de cada grupo CH_2 al $\Delta_c H°$. Por ejemplo, $\Delta_c H°$ (butano) − $\Delta_c H°$ (propano) = −657 kJ mol^{-1}.
[b] Si no hay tensión de anillo, el calor de combustión de un cicloalcano debe ser $-n \times 658$ kJ mol^{-1}.
[c] La tensión de anillo es igual a la diferencia entre los valores estimado y experimental de $\Delta_c H°$.

(28 kJ mol^{-1}). El anillo de ciclopropano está tensionado, no solo por el débil solapamiento sino también porque los enlaces carbono-hidrógeno de la molécula están eclipsados. Esto se pone de manifiesto en la proyección Newman que se muestra en la Figura 26.11.



▲ FIGURA 26.11
Proyección Newman del ciclopropano
El átomo de carbono frontal (C1) y el posterior (C2) están unidos a otro átomo de carbono (C3). Los enlaces H—C1 y H—C2 están eclipsados.

En el ciclopropano, los átomos de carbono están en el mismo plano, pero en los otros cicloalcanos no. Por ejemplo, tanto las moléculas de ciclobutano como las de ciclopentano se doblan ligeramente dando lugar a ciclos que son cóncavos en vez de planos, como se muestra a continuación:

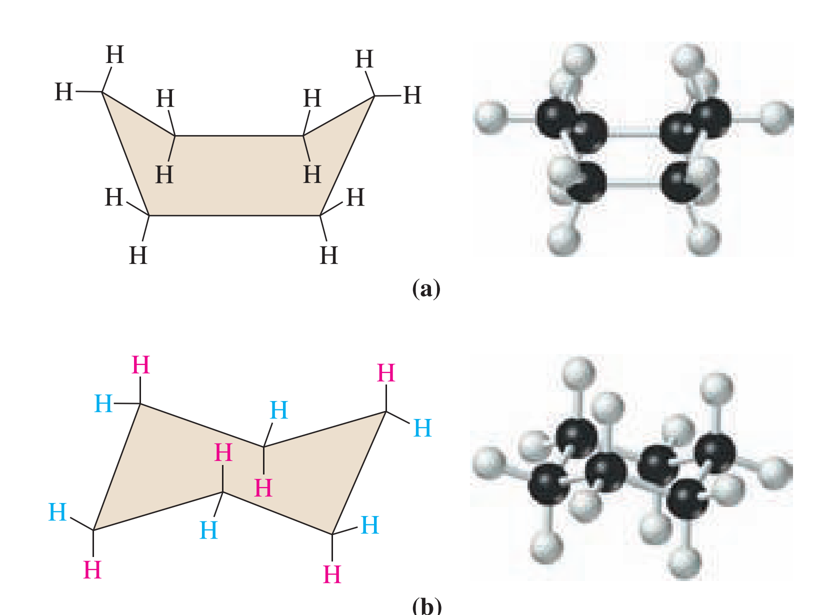


Cuando estas moléculas se mueven, alguno o todos los átomos de hidrógeno se desplazan de la conformación totalmente eclipsada, relajando la repulsión asociada con los enlaces carbono-hidrógeno eclipsados pero a espensas de disminuir más el ya tensionado ángulo de enlace C—C—C.

En el caso de la molécula de ciclohexano hay dos conformaciones importantes. La Figura 26.12 las representa con el modelo de barras y bolas. Se denominan *conformación de bote y conformación de silla*. La conformación de bote es menos estable (energía 29 kJ mol^{-1} más alta). Hay otras conformaciones del ciclohexano que no estudiaremos aquí, puede consultarse un curso más avanzado de química orgánica.

Isomería *cis-trans* en cicloalcanos disustituidos

El anillo de un cicloalcano tiene dos caras opuestas y los sustituyentes unidos a un átomo de carbono estan adyacentes a caras opuestas del anillo. Consideremos por ejemplo, el modelo de barras y bolas del ciclopropano (Figura 26.10). Si nos fijamos en los átomos de hidrógeno unidos al carbono trasero, uno de ellos está por encima del plano definidos por los tres átomos de carbono, y el otro está por debajo de dicho plano. En otras palabras, uno de los átomos es adyacente a la cara superior y otro a la inferior. Si los átomos de hidrógeno se reemplazan por otros sustituyentes, como en el 1,2-dimetilciclopropano o 1,2-dimetilhexano, aparecen varios isómeros. Los isómeros *cis* y *trans* del



◀ FIGURA 26.12
Las dos conformaciones importantes del ciclohexano
(a) Forma de bote. **(b)** Forma de silla. Los átomos de H que se disponen en los lados del anillo, denominados átomos de H ecuatoriales, se muestran en azul. Los átomos de H que se disponen por encima y por debajo del anillo, denominados átomos de H axiales, se muestran en rojo.

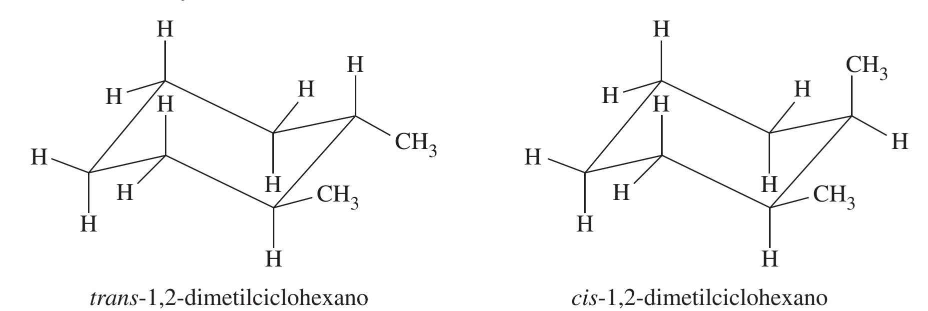
1,2-dimetilciclopropano se muestran a continuación (*cis* en latín significa «en un lado» y *trans* significa «a través»):

Vista lateral

Vista desde arriba

cis-1,2-dimetilciclopropano *trans*-1,2-dimetilciclopropano

Los isómeros *cis* y *trans* del 1,2-dimetilciclohexano son:



trans-1,2-dimetilciclohexano *cis*-1,2-dimetilciclohexano

En los isómeros *cis*, los dos sustituyentes están adyacentes al mismo lado del anillo y en los isómeros *trans*, son adyacentes a lados opuestos del anillo. Para convertir el isómero *cis* en *trans* (o viceversa) hay que romper y rehacer enlaces. La **isomería *cis-trans*** es un tipo de una forma más general de isomería, denominada **estereoisomería** (término derivado del griego, *stereos* que significa sólido o de naturaleza tridimensional). En los estereoisómeros, el numero y tipo de átomos y enlaces es igual, pero ciertos átomos tienen orientaciones espaciales diferentes.

Hay muchos isómeros posibles para los cicloalcanos disustituidos. Consideremos el clorometilciclohexano, que tiene ocho isómeros; tres de los cuales se muestran a continuación:

▶ Los confórmeros se transforman uno en otro por rotación de los enlaces. Sin embargo, para transformar un isómero en otro es necesario romper y rehacer enlaces.

clorometilciclohexano *cis*-1-cloro-2-metilciclohexano 1-cloro-1-metilciclohexano

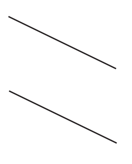
26.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dibuje las estructuras de líneas y cuñas para los isómeros *trans* del clorometilciclohexano.

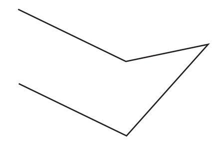
Ciclohexano

Los ángulos de enlace son de aproximadamente 109,5° tanto en la conformación silla como en la de bote. Sin embargo la forma silla tiene menor energía. ¿Por qué? La respuesta requiere describir cómo se dibuja la forma silla del ciclohexano y utilizar las proyecciones Newman para verla adecuadamente:

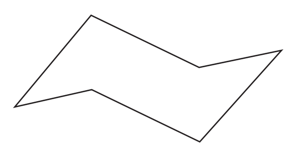
1. Dibuje dos líneas paralelas ligeramente desplazadas.



2. Conecte los extremos inferiores con un ángulo apuntando hacia arriba.



3. Conecte los extremos superiores con un ángulo apuntando hacia abajo.



4. Añada un átomo de hidrógeno axial a cada átomo de carbono. Los enlaces de los hidrógenos axiales apuntan hacia arriba cuando los carbonos apuntan hacia arriba y apuntan hacia abajo cuando los carbonos apuntan hacia abajo. Los enlaces son paralelos a una línea imaginaria que pasa por el centro del ciclohexano.

Apuntando hacia arriba
Apuntando hacia abajo
Línea imaginaria que pasa por el centro del anillo

5. Añada un átomo de hidrógeno ecuatorial a cada átomo de carbono. Los enlaces de los hidrógenos ecuatoriales apuntan hacia los lados y completa la disposición tetraédrica de los enlaces alrededor de cada átomo de carbono. En este diagrama, los hidrógenos axiales se muestran en rojo y los ecuatoriales en azul.

Como puede verse en estos dibujos, hay dos tipos de átomos de hidrógeno: *axiales* y *ecuatoriales*. Los enlaces de los átomos de hidrógeno axiales se dirigen verticalmente, hacia arriba o hacia abajo, paralelos a un eje imaginario que pasa por el centro del anillo. Los enlaces de los átomos de hidrógeno ecuatoriales se dirigen hacia los lados del anillo. Si nos movemos alrededor del anillo, los átomos de hidrógeno axiales se alternan apuntando hacia arriba y hacia abajo. Hay una alternancia similar con los átomos de hidrógeno ecuatoriales. Es instructivo observar que parejas de enlaces C—H y C—C son paralelos para los átomos de hidrógeno ecuatoriales.

Es posible construir una proyección Newman para la forma silla del ciclohexano si la molécula es vista a lo largo de dos enlaces C—C paralelos entre sí, como se muestra a continuación:

▶ La construcción de un modelo molecular puede ayudar a visualizar muchos de los conceptos que se estudian es esta sección. Construya un modelo del ciclohexano para convencerse de que se obtiene la misma proyección Newman cuando se mira la molécula a lo largo de otros dos pares de enlaces C—C paralelos.

Estructura de líneas   Proyección Newman

La proyección Newman anterior demuestra que los enlaces carbono-hidrógeno están alternados. Algunos de los enlaces carbono-hidrógeno en la forma bote están eclipsados, y por ello, la forma bote tiene energía más alta (y es menos estable) que la forma silla.

La molécula de ciclohexano se interconvierte rápidamente entre las dos conformaciones estables de silla, como muestra la Figura 26.13. Cuando la molécula cambia de una conformación silla a la otra, cada hidrógeno axial en una conformación se transforma en ecuatorial en la otra, y viceversa. A temperatura ambiente, el ciclohexano puede intercambiar estas conformaciones aproximadamente 100 000 veces por segundo.

Las dos conformaciones silla del ciclohexano mostradas en la Figura 26.13 son exactamente iguales y tienen la misma energía. Sin embargo, cuando los átomos de H del ciclohexano se reemplazan por sustituyentes, las conformaciones silla dejan de tener la misma energía. Consideremos, por ejemplo, las siguientes conformaciones silla del metilciclohexano:

Interacciones diaxiales 1,3

Menos estable   Más estable

El confórmero con el grupo metilo en posición ecuatorial tiene menor energía porque, cuando el grupo metilo está en posición axial interacciona simultáneamente con dos hi-

C1 se mueve hacia arriba   C4 se mueve hacia abajo

▲ FIGURA 26.13
Interconversión de las dos conformaciones silla del ciclohexano
Dos de los átomos de H se muestran en rojo para resaltar que cuando el anillo de ciclohexano cambia de una conformación silla a otra, los átomos de hidrógeno ecuatoriales pasan a ser axiales y viceversa. La interconversión entre las dos formas silla pasa por otras conformaciones intermedias incluída la forma bote.

drógenos axiales (flechas azules). Esta interacción se llama *interacción diaxial 1,3* porque afecta a un sustituyente del átomo de carbono numerado C3, suponiendo que el átomo de carbono unido al grupo metilo es el C1.

26.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Si se pudieran medir los calores de combustión individuales del metilciclohexano axial y ecuatorial, ¿qué confórmero será más exotérmico?

Se han podido medir las diferencias de energía entre las formas axial y ecuatorial de algunos cicloalcanos monosustituidos. Algunos de estos valores se dan en la Tabla 26.6, donde puede apreciarse que en los grupos alquilo la diferencia de energía aumenta con el tamaño de los grupos; una consecuencia directa de las progresivamente desfavorables interacciones estéricas. Este efecto es particularmente pronunciado en el *terc*-butilciclohexano. Solamente el 0,01% de estas moléculas existe como confórmero axial a temperatura ambiente. La molécula está bloqueada con el grupo *terc*-butilo en la posición ecuatorial.

Si hay dos sustituyentes, compiten por la posición ecuatorial. En general, la conformación de energía más baja tiene el grupo más voluminoso en posición ecuatorial.

Comparemos algunos isómeros del dimetilciclohexano. En el 1,1-dimetilciclohexano un grupo metilo es axial y otro ecuatorial. El cambio de una conformación a otra, de igual energía, se muestra a continuación:

TABLA 26.6 Diferencias de energía Gibbs entre el confórmero axial y ecuatorial de los ciclohexanos monosustituídos

Sustituyente	$\Delta G°$, kJ mol^{-1}
$—H$	0
$—CH_3$	7,1
$—CH_2CH_3$	7,3
$—CH(CH_3)_2$	9,2
$—C(CH_3)_3$	21

Consideremos ahora el *cis*-1,4-dimetilciclohexano. Las dos conformaciones silla dibujadas a continuación tienen un grupo metilo axial y otro ecuatorial. Las dos tienen la misma energía:

Al contrario del isómero *cis*, el isómero *trans* puede existir en una de las dos conformaciones silla. Una conformación tiene dos grupos metilo axiales y la otra dos grupos ecuatoriales, como se muestra a continuación:

La conformación que tiene ambos grupos metilo en posición ecuatorial tiene una energía 14,2 kJ mol^{-1} menor que la conformación que tiene los grupos metilo en posición axial. Esta diferencia de energía es el doble de la dada en la Tabla 26.6 para el metilciclohexano.

26.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es la conformación silla de menor energía del *cis*-1-fluoro-4-metilciclohexano?

EJEMPLO 26.5 Predicción del confórmero de menor energía de un cicloalcano disustituido

Dibuje la conformación de menor energía del *cis*-1,3-dimetilciclohexano.

Planteamiento

Primero dibujaremos un anillo de ciclohexano con todos los enlaces axiales y ecuatoriales, pero sin los sustituyentes. Después consideraremos la colocación de los sustituyentes. Una ayuda es darse cuenta de que al numerar los átomos de carbono hay una correlación entre los enlaces con los átomos de carbono pares y otra con los impares. Cuando los átomos de carbono impares tienen los enlaces axiales apuntando hacia arriba, los pares apuntan hacia abajo. Cuando los átomos de carbono impares tienen los enlaces ecuatoriales *hacia arriba*, los pares los tienen *hacia abajo*. La relación se muestra en el esquema siguiente:

Resolución

Estamos trabajando con un isómero *cis*, y por tanto, ambos grupos metilo son adyacentes a la misma cara del anillo. Esto solo es posible si los dos grupos metilo se unen a dos átomos de carbono con ambos enlaces hacia arriba o ambos hacia abajo. La conformación de más baja energía será la que tenga los grupos metilo en posición ecuatorial.

Conclusión

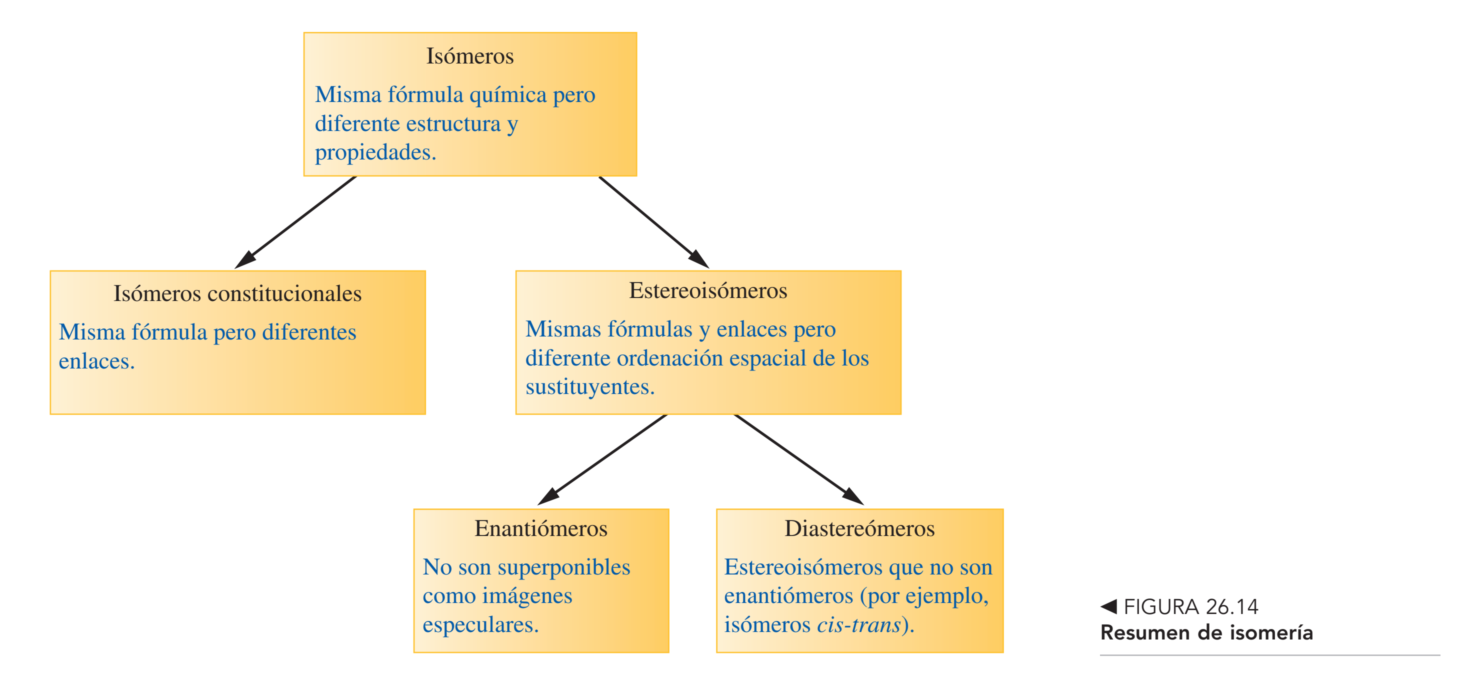
Si la molécula anterior cambia de una conformación silla a la otra, los grupos metilo pasarán a posiciones axiales y la conformación tendrá mayor energía.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Escriba la conformación de menor energía del *trans*-1,4-dimetilciclohexano.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la conformación de menor energía del *cis*-1-*terc*-butil-2-metilciclohexano.

26.4 Estereoisomería en los compuestos orgánicos

En la Figura 26.14 se han resumido diferentes formas de isomería en química orgánica. Ya se ha visto la isomería constitucional y una forma de estereoisomería, llamada *cis-trans*, en los cicloalcanos. Como muestra la Figura 26.14, los isómeros *cis-trans* se conocen



◀ FIGURA 26.14
Resumen de isomería

también como **diastereoisómeros**. En esta sección estudiaremos otra forma de estereoisomería, la **enantiomería**, que surge cuando un compuesto orgánico tiene un carbono asimétrico. Un carbono **asimétrico** (o **quiral**) es aquel que está unido a cuatro grupos diferentes. La moléculas con un carbono asimétrico existen como estereoisómeros que no se pueden convertir uno en otro sin romper y rehacer enlaces. En el Capítulo 28 se verá que las moléculas con átomos de carbono asimétricos juegan un importante papel en bioquímica.

Quiralidad

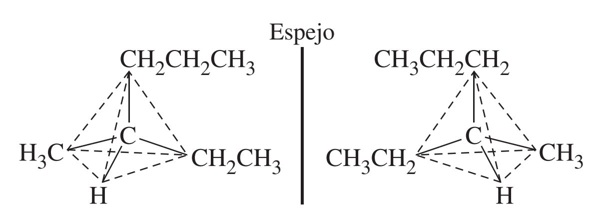
En el Capítulo 24 se ha visto que una disolución de un compuesto ópticamente activo puede rotar el plano de la luz polarizada. La condición para ser ópticamente activo es que la molécula sea asimétrica, es decir, que su imagen en un espejo no sea superponible con la molécula original. Esta situación puede surgir en un átomo de C tetraédrico cuando los cuatro grupos unidos al átomo de C son diferentes. Considere la molécula de 3-metilhexano de la Figura 26.15, donde se muestra que hay dos isómeros no superponibles del 3-metilhexano, cada uno de ellos es la imagen especular del otro. Se dice que estos isómeros son *eniantiómeros*. La molécula no superponible con su imagen especular se dice que es *quiral*. Los compuestos cuyas estructuras son superponibles con su imagen especular son **aquirales**. A continuación se muestran ejemplos de moléculas quirales y aquirales, usando la notación de cuñas y líneas:

C^*(H)(F)(Br)(Cl)	C^*(F)(Cl)(I)(Br)	C(H)(H)(Cl)(CH_3)	C^*(OH)(CH_3CH_2)(H)(CH_3)
Quiral	Quiral	Aquiral	Quiral

Todas las moléculas quirales mostradas hasta ahora, tienen un átomo de C conectado a cuatro grupos sustituyentes diferentes. El átomo de C al que se unen los cuatro grupos diferentes se dice que es **asimétrico** o que es un **estereocentro**. Los centros de este tipo se suelen marcar con un asterisco. Las moléculas con un estereocentro son siempre quirales. Como veremos en el Capítulo 28, las moléculas con más de un estereocentro pueden no ser quirales, y en la naturaleza hay muchas moléculas quirales. Como se verá en el Capítulo 27, la existencia de quiralidad puede jugar un importante papel para establecer algunos mecanismos de reacción.

RECUERDE

que una disolución de un enantiómero rota el plano de la luz polarizada en una dirección, mientras que una disolución del otro enantiómero rota el plano de la luz polarizada en la dirección opuesta. Una mezcla 50:50 de los enantiómeros, mezcla racémica, no hacer rotar el plano de la luz polarizada.



Espejo

$CH_2CH_2CH_3$ | $H_3CH_2CH_2C$

H_3C — C — CH_2CH_3 | H_3CH_2C — C — CH_3

H | H

▶ FIGURA 26.15
Imágenes especulares no superponibles del 3-metilhexano
Observe que en el diagrama se ha adoptado el convenio utilizado por los químicos orgánicos para representar los centros quirales: los grupos unidos al carbono central en el plano del papel se conectan por líneas continuas, el grupo hacia afuera del plano del papel se une por una cuña de trazo grueso y el grupo detrás del plano del papel por una cuña discontinua.

EJEMPLO 26.6 Identificación de una molécula quiral

Establezca la quiralidad del 2-cloropentano y del 3-cloropentano.

Planteamiento

Para establecer si una molécula es quiral se busca un átomo de C al que se unan cuatro grupos distintos.

Resolución

Los dos compuestos se muestran a continuación.

CH_3 / Cl — C — $CH_2CH_2CH_3$ / H

2-cloropentano

CH_2—CH_3 / Cl — C — CH_2CH_3 / H

3-cloropentano

Vemos que el 2-cloropentano tiene un átomo de C al que unen cuatro grupos distintos; por tanto, el 2-cloropentano es quiral. Sin embargo, el 3-cloropentano no tiene un átomo de C de este tipo; su estructura es idéntica a su imagen especular y, por tanto, el 3-cloropentano es aquiral.

Conclusión

Al dibujar las estructuras, nos fijaremos solo en los carbonos a los que se unen los átomos de cloro. Los demás átomos de C están unidos a dos átomos de H, como mínimo. Y por tanto no pueden ser quirales.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál de los siguientes clorofluorocarbonos es quiral? **(a)** $CF_3CH_2CCl_3$; **(b)** $CF_2HCHFCCl_3$; **(c)** $CClFHCHHCCl_2F$.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuál de los siguientes cloroalcoholes es quiral? **(a)** $CH_2ClCH_2CH_2OH$; **(b)** $CH_2ClCH(OH)CH_3$; **(c)** $CH(OH)ClCH_2CH_3$.

26.9 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuántos centros quirales hay en el 2,3-bromopentano? ¿Cuántos estereoisómeros diferentes tiene?

EJEMPLO 26.7 Identificación de los átomos de carbono quirales en los cicloalcanos

Identifique los átomos de carbono quirales en las moléculas de la derecha.

CH_3 — metilciclohexano

CH_3 CH_3 — *cis*-1,3-dimetilciclohexano

Planteamiento

Un átomo de C es quiral si está unido a cuatro grupos distintos. Para determinar si un átomo de carbono de una estructura anular es quiral, debemos recorrer el anillo en las dos

direcciones (en el sentido de las agujas del reloj y en el contrario) para ver si hay un punto de diferencia. En caso afirmativo, el carbono es quiral.

Resolución

Cuando examinamos los átomos de C en los anillos de estas moléculas, solo tenemos que prestar atención a los átomos de C donde los H han sido reemplazados por sustituyentes. Si no hay sustituyentes, el átomo de C tiene dos grupos iguales (dos átomos de hidrógeno) y por tanto, no pueden ser quirales. En el metilciclohexano nos fijamos solamente en el carbono C1, el que está unido al grupo metilo. Tanto el recorrido en el sentido de las agujas del reloj como el contrario, encontramos el mismo sustituyente ($—CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—$) y por tanto, concluimos que el carbono C1 del metilciclohexano no es quiral.

CH_3

Recorrido en el sentido de las agujas del reloj

CH_3

Recorrido en el sentido contrario de las agujas del reloj

Cuando comparamos el recorrido en el sentido de las agujas del reloj con el contrario, empezando en el carbono C1 del 1,3-dimetilciclohexano, observamos que hay una diferencia. La constitución del recorrido en el sentido de las agujas del reloj (azul) es $—CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2—$ y la del sentido contrario a las agujas del reloj (rojo) es $—CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2—$. Los dos recorridos dan diferente resultado, por tanto, C1 es quiral. Siguiendo el mismo razonamiento, puede comprobarse que el C3 también es quiral. Por tanto, en el *cis*-1,3-dimetilciclohexano, C1 y C3 son quirales.

CH_3 CH_3

Recorrido en el sentido de las agujas del reloj

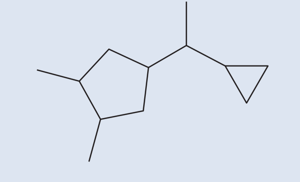
CH_3 CH_3

Recorrido en el sentido contrario de las agujas del reloj

Conclusión

En la mayor parte de los ejemplos considerados hasta ahora, solamente había un átomo quiral por molécula. Estas moléculas son ópticamente activas. En este ejemplo, vemos que el 1,3-dimetilciclohexano tiene dos átomos de carbono quirales. Una molécula con dos o más, átomos de carbono quirales puede, o no, ser ópticamente activa. La actividad óptica de las moléculas con dos o más átomos de carbono quirales se estudia en los cursos avanzados de química orgánica.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Identifique los átomos de carbono quirales de la molécula de la derecha.

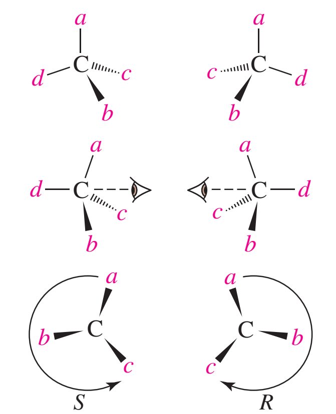


EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en el 1,1,4-trimetilciclohexano?

Nomenclatura de los enantiómeros. Sistema de nomenclatura *R, S*

Para diferenciar entre dos enantiómeros se necesita un sistema de nomenclatura que indique la disposición o configuración de los cuatro grupos alrededor del centro quiral. Este sistema fue desarrollado por tres químicos, R. S. Cahn, C. Ingold y V. Prelog. La primera etapa consiste en ordenar los cuatro sustituyentes en orden de prioridad decreciente. Enseguida se describirán las reglas para asignar la prioridad.

Suponga que en un compuesto hipotético *Cabcd* el sustituyente *a* tiene la prioridad más alta, el *b* la segunda más alta, el *c* la tercera más alta y el *d* la más baja. A continuación sitúe la molécula (mentalmente, en un papel o con un modelo) de modo que el sustituyente de prioridad más baja esté lo más lejos posible del observador (Figura 26.16). De este modo resultan dos disposiciones posibles de los restantes sustituyentes (una para cada enantiómero). En el **sistema *R, S*** la configuración del estereocentro es *R* (*rectus* en latín significa derecha) si al mirar hacia el sustituyente de prioridad más baja se puede ir de *a* a *b* y de *b* a *c* en el sentido del giro de las agujas del reloj. Por el contrario, la configuración del estereocentro es *S* (*sinister* en latín significa izquierda) si la secuencia *abc* es contraria al giro de la agujas del reloj. El símbolo (*R*) o (*S*) se añade como prefijo al nombre del compuesto quiral, como en el (*R*)-2-clorobutano y (*S*)-2-clorobutano que vemos a



▲ FIGURA 26.16
Asignación de las configuraciones *R* y *S* de un estereocentro tetraédrico
El grupo de menor prioridad se sitúa lo más alejado posible del observador.

continuación. La mezcla racémica de los enantiómeros se designa (*R*, *S*) como, por ejemplo, (*R*, *S*)-2-clorobutano.

Cl
CH_3CH_2—C—H
CH_3
(*S*)

Cl
H—C—CH_2CH_3
H_3C
(*R*)

Reglas para asignar prioridades a los sustituyentes. Para poder aplicar a un estereocentro la nomenclatura *R*, *S*, primero hace falta describir como se asignan las prioridades de los sustituyentes. Las reglas propuestas por Cahn, Ingold y Prelog para examinar los átomos unidos directamente al estereocentro son las siguientes:

▶ En realidad, el parámetro que decide la prioridad es la masa atómica, y no el número atómico. Sin embargo, se pueden asignar prioridades basadas en el número atómico porque la masa atómica aumenta con el número atómico, salvo que se comparen isótopos de un mismo elemento (mismo número atómico, diferentes masas atómicas).

Regla 1. Un átomo sustituyente de número atómico más alto que otro tiene prioridad sobre este último. Considere el enantiómero del 1-cloro-1-yodoetano:

I, H—C—CH_3, Cl es lo mismo que I, H—C—CH_3, Cl se ve como I, C, Cl, CH_3

Prioridad del I > Prioridad del Cl > Prioridad del C
(*S*)-1-cloro-1-iodoetano

El orden de prioridad que resulta al mirar hacia el átomo de H (que tiene la prioridad más baja) es el contrario al giro de las agujas de un reloj. Por tanto, el enantiómero es (*S*)-1-cloro-1-yodoetano.

Regla 2. Si dos átomos sustituyentes unidos al estereocentro tienen la misma prioridad, se continúa a lo largo de las cadenas sustituyentes hasta que se encuentra una diferencia. El átomo de número atómico más alto en esta posición establece la prioridad. Así, un grupo etilo tiene prioridad sobre un grupo metilo por la siguiente razón: aunque en el punto de unión al estereocentro ambos sustituyentes tienen un átomo de C de igual prioridad, a continuación de los átomos de C en el grupo metilo hay un átomo de H y en el grupo etilo hay un átomo de C de mayor prioridad:

—CH_2—H tiene menor prioridad que —CH_2—CH_2—H

Es importante darse cuenta de que la decisión sobre la prioridad se toma en la *primera* diferencia que aparece en las hasta entonces similares cadenas de los sustituyentes. Cuando se llega a esta primera diferencia, deja de ser relevante la constitución del resto de la cadena.

H ← Primer punto de diferencia → CH_3

C*—CH(H)—CH_2Cl tiene menor prioridad que C*—CH(CH_3)—CH_3

Regla 3. Los enlaces dobles y triples se consideran como si fuesen simples y se duplican o triplican los átomos en sus extremos repitiendo el átomo que hay en el *otro extremo del enlace múltiple.* Por ejemplo,

$H(\ )C{=}C(H)R$ se trata como $—C(H)(C)—C(H)(C)—R$

$—C{\equiv}C—R$ se trata como $—C(C)(C)—C(C)(C)—R$

$—C({=}O)—OH$ se trata como $—C(O)(OH)—O—C$

Tenga en cuenta que los átomos escritos en rojo *no* son reales y se añaden solo para asignar la prioridad de los grupos con un enlace múltiple. Como ejemplo, el grupo $—CH_2OH$ tiene menos prioridad que el $—CHO$.

Primer punto de diferencia

$^{*}C—C(H){=}O$ tratado como $^{*}C—C(O)(H)—O—C$ tiene más prioridad que $^{*}C—C(H)(H)—OH$

El Ejemplo 26.8 ilustra la asignación de prioridades y configuración de un centro quiral.

EJEMPLO 26.8 Asignación de prioridades y configuración de un centro quiral

Nombre los siguientes compuestos indicando la configuración.

(a) $CH_3CH_2—C(CH_2—CH_2—CH_3)(H)(I)$

(b) $H—C(OH)(CH_2CH_2Br)(CH_3)$

Planteamiento

Para establecer la configuración de un estereocentro en primer lugar hay que asignar prioridades a los sustituyentes. A continuación se determina la configuración *R* o *S* contemplando la molécula en dirección al átomo de menor prioridad.

Resolución

(a) Esta molécula es el 3-yodohexano que tiene un centro quiral en el C3. El orden de prioridades de los átomos unidos al C3 es

I > C (etilo) = C (propilo) > H

(continúa)

Para decidir la prioridad del grupo etilo con respecto al grupo propilo se busca la primera diferencia entre las cadenas de estos sustituyentes.

Primer punto de diferencia

$-CH_2-CH_2-$**H** tiene menor prioridad que $-CH_2-CH_2-$**C**H_2-H

El grupo propilo tiene más prioridad que el grupo etilo, por tanto, el orden de prioridades es

$$\text{I} > \text{C (propilo)} > \text{C (etilo)} > \text{H}$$

Contemplando la molécula en dirección al átomo de H, átomo de menor prioridad, se observa que las prioridades disminuyen en el sentido contrario al giro de la agujas del reloj, por tanto la configuración del estereocentro es *S*. El nombre completo de la molécula es (*S*)-3-yodohexano.

$CH_2CH_2CH_3$, CH_3CH_2, C, I

(b) Esta molécula es el 4-bromo-2-butanol que tiene un centro quiral en el C2. El orden de prioridades de los átomos unidos al C2 es:

$$\text{O} > \text{C (bromoetilo)} = \text{C (metilo)} > \text{H}$$

Para decidir la prioridad del grupo bromoetilo con respecto al grupo metilo se busca la primera diferencia entre las cadenas de estos sustituyentes.

Primer punto de diferencia

$-CH_2-$**H** tiene menor prioridad que $-CH_2-$**C**H_2-Br

El grupo bromoetilo es más prioritario que el grupo metilo, por tanto, el orden de prioridades es:

$$\text{I} > \text{C (bromoetilo)} > \text{C (metilo)} > \text{H}$$

En este caso no es tan fácil como en el anterior contemplar la molécula en dirección al átomo de H, átomo de menor prioridad. El motivo es que el átomo de H está en el plano del papel y, por tanto, no tan lejos como sea posible del observador. El problema se puede resolver de dos maneras. Una de ellas requiere cierta capacidad de «visión» tridimensional o «estereopercepción», porque debemos imaginar que se coge la molécula por los grupos metilo y bromoetilo y se orienta de modo que el átomo de H se dirija en sentido opuesto a nuestro punto de observación:

OH, H, C, CH_2CH_2Br, CH_3 ⟶ OH, H_3C, C, CH_2CH_2Br

Ahora se puede establecer la secuencia de prioridades en el sentido de la agujas del reloj, de modo que el compuesto es (*R*)-4-bromo-2-butanol.

Otro procedimiento consiste en intercambiar una pareja de grupos de modo que el de menor prioridad quede unido por una cuña de trazos:

OH, H, C, CH_2CH_2Br, CH_3 —(intercambio de H y CH_2CH_2Br)⟶ OH, $BrCH_2CH_2$, C, H, CH_3

Ahora se dibuja la vista de molécula en dirección al grupo de menor prioridad. En este caso la secuencia de prioridades es contraria al giro de las agujas del reloj. Al intercambiar dos grupos se crea el enantiómero de la molécula cuya configuración deseabamos establecer, por tanto, aunque en la molécula con intercambio de grupos el orden de prioridades corresponde a una configuración *S*, en la molécula *original* corresponde a la configuración *R*. Como se había determinado previamente, la molécula es (*R*)-4-bromo-2-butanol.

OH
C
$BrCH_2CH_2$ CH_3

Conclusión

Cuando se asignan las prioridades a los grupos, puede ser necesario avanzar a lo largo de la cadena para encontrar el primer punto de diferencia, como en el caso **(b)**, para comparar los números atómicos de los átomos en ese punto.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Indique si las siguientes estructuras tienen configuración *R* o *S*.

(a) OH, H_3C, H, CH_2CH_3 sobre C **(b)** Cl, H_3C, Br, CH_2CH_3 sobre C **(c)** H, H_3C, OH, COOH sobre C

EJEMPLO PRÁCTICO B: Establezca si la siguientes parejas de estructuras representan moléculas idénticas o una pareja de enantiómeros.

(a) CH_3, HO, H, CH_2CH_3 sobre C — OH, H_3CH_2C, CH_3, H sobre C **(b)** CH_2Cl, H_3C, Br, CH_2CH_3 sobre C — Br, CH_3CH_2, CH_3, CH_2Cl sobre C

26.5 Alquenos y alquinos

Un alcano de cadena lineal o ramificada, con fórmula C_nH_{2n+2}, tiene el número de átomos de H máximo posible para su número de átomos de C. En otros tipos de hidrocarburos con el mismo número de átomos de C y un número de átomos de H inferior al máximo posible, los atomos de C deben unirse en ciclos, o formar enlaces múltiples carbono-carbono, o ambas cosas simultáneamente. En la Sección 26.3 se han estudiado las estructuras en anillo. En esta sección estudiaremos las estructuras con dobles o triples enlaces entre atomos de C. Los hidrocarburos cuyas moléculas tienen enlaces múltiples entre los átomos de carbono se dice que son **no saturados**. Si hay *un enlace doble* en las moléculas, los hidrocarburos se denominan **alquenos** simples u **olefinas**, con fórmula general C_nH_{2n}. Los **alquinos** simples tienen *un enlace triple* en sus moléculas y la fórmula general C_nH_{2n-2}.

En los ejemplos que siguen, se muestran los nombres sistemáticos en azul. Los nombres entre paréntesis son nombres no sistemáticos que también suelen utilizarse.

$CH_2{=}CH_2$ Eteno (etileno)	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$ 1-Buteno	$CH_3CH_2CH_2C({=}CH_2)CH_2CH_3$ 2-Etil-1-penteno
$HC{\equiv}CH$ Etino (acetileno)	$CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 1-Butino (etilacetileno)	$CH_3CH(CH_3)C{\equiv}CCH_3$ 4-Metil-2-pentino (isopropilmetilacetileno)

A continuación se dan las modificaciones de las reglas de la página 1151 necesarias para nombrar los alquenos y alquinos.

1. Elegir como cadena base la cadena más larga con un enlace múltiple.
2. Numerar los átomos de C de la cadena de manera que el enlace múltiple quede en el número más bajo posible.
3. Utilizar la terminación *eno* para los alquenos e *ino* para los alquinos.

Así, en el nombre 2-etil-1-penteno, la cadena más larga *con un enlace múltiple* es una cadena de cinco carbonos (*pent*-), *no* se trata de un hexano sustituido *ni* de un hexeno. El enlace doble hace que la molécula sea un alqueno y su localización entre los carbonos primero y segundo hace que sea un 1-penteno. El grupo etilo está unido al segundo átomo de carbono y por ello el nombre del alqueno es 2-etil-1-penteno.

Los alquenos son similares a los alcanos en sus propiedades físicas. A temperatura ambiente, los que tienen de dos a cuatro átomos de C son gases, los que tienen de 5 a 18 son líquidos y los que tienen más de 18 son sólidos. En general los alquinos tienen puntos de ebullición más altos que los alcanos o alquenos con el mismo número de átomos de carbono.

Estereoisomería en alquenos

Las moléculas 2-buteno, $CH_3CH{=}CHCH_3$, y 1-buteno, $CH_2{=}CHCH_2CH_3$, se diferencian en la posición del doble enlace y son isómeros constitucionales. Pero hay otra clase de isomería posible en el 2-buteno, representada por las siguientes dos estructuras.

RECUERDE

que *cis* significa «en el mismo lado» y *trans* significa «a través».

(a) *cis*-2-Buteno (H y H en el mismo lado; CH_3 y CH_3 en el mismo lado de C=C)

(b) *trans*-2-Buteno (H y CH_3 arriba; CH_3 y H abajo)

Estas dos moléculas son estereoisómeros porque tienen la misma *constitución* pero diferente ordenación espacial de sus átomos. Como se vio en la Sección 12.4, un enlace doble entre átomos de C implica el solapamiento de los orbitales híbridos para formar un enlace σ *y* el solapamiento lateral de los orbitales *p* para formar un enlace π. La rotación en torno a este enlace doble está muy restringida. La molécula (a) no puede convertirse en la molécula (b) simplemente girando un extremo de la molécula 180°, así que las dos moléculas se diferencian claramente. Para distinguir entre estas dos moléculas por su nombre se las denomina (a) *cis*-2-buteno y (b) *trans*-2-buteno. Por esta diferencia en sus estructuras moleculares, estas dos moléculas tienen diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, los puntos de fusión son: −139 °C para el *cis*-2-buteno y −106 °C para el *trans*-2-buteno; los puntos de ebullición son: 3,7 °C para el *cis*-2-buteno y 0,9 °C para el *trans*-2-buteno.

Obtención y aplicaciones de alquenos y alquinos

La obtención general de los alquenos en el laboratorio es por una *reacción de eliminación*, una reacción en la que se eliminan algunos átomos de dos posiciones adyacentes de una cadena de carbono. Las reacciones de eliminación se estudiarán en el Capítulo 27. Por ahora, es suficiente con decir que se produce una molécula pequeña y se forma un enlace más entre los dos átomos de C. Por ejemplo, se elimina H_2O en la siguiente reacción:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}H \xrightarrow[H_2SO_4]{\Delta} CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \qquad \textbf{(26.4)}$$

El alqueno principal en la industria química es el eteno (etileno), el producto químico orgánico más utilizado en la fabricación de polímeros (Capítulo 27), aunque también se utiliza para fabricar otros productos químicos orgánicos. La reacción (26.4) tiene poca

importancia relativa en la producción industrial de etileno, que se obtiene principalmente por craqueo térmico de otros hidrocarburos.

El alquino más simple es el etino (acetileno), que puede obtenerse a partir del carbón, agua y caliza, según un proceso de tres etapas.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3\,C \xrightarrow[2000\,°C]{\text{horno eléctrico}} \underset{\substack{\text{acetiluro de calcio}\\ \text{(carburo de calcio)}}}{CaC_2} + CO$$

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{acetileno}}{HC{\equiv}CH} + Ca(OH)_2 \qquad \textbf{(26.5)}$$

La mayor parte de los otros alquinos se obtienen a partir del acetileno aprovechando la acidez del enlace C—H. En presencia de una base muy fuerte como la amida de sodio ($NaNH_2$), el acetileno cede un protón a los iones amida formándose amoníaco y la sal acetiluro de sodio. A continuación el acetiluro puede reaccionar con un haluro de alquilo, como el CH_3Br:

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + Na^+NH_2^- \longrightarrow H{-}C{\equiv}C^-Na^+ + NH_3$$

$$H{-}C{\equiv}C^-Na^+ + CH_3Br \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + Na^+Br^- \qquad \textbf{(26.6)}$$

Si se continúa la reacción, el triple enlace puede situarse en la posición deseada de la cadena, como en la síntesis del 2-pentino.

$$H{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NaNH_2 \longrightarrow Na^{+-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NH_3$$

$$Na^{+-}C{\equiv}C{-}CH_3 + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3 + Na^+Br^- \qquad \textbf{(26.7)}$$

En otro tiempo el acetileno era una de las más importantes materias primas orgánicas en la industria química. Actualmente, la principal aplicación del acetileno es la obtención de otros productos químicos para la producción de polímeros, como el cloruro de vinilo, $H_2C{=}CHCl$, que se polimeriza a poli(cloruro de vinilo) (PVC). Los polímeros y las reacciones de polimerización se estudian en el próximo capítulo.

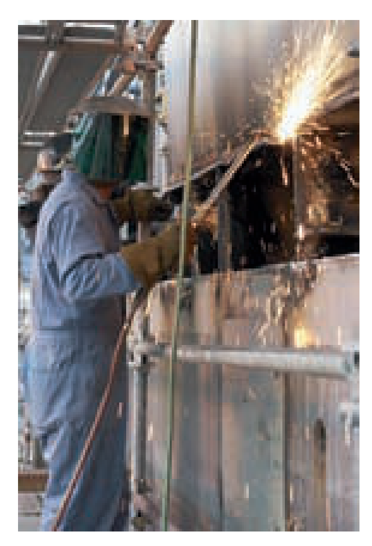
El acetileno también se utiliza para producir llamas de alta temperatura utilizadas en diversas aplicaciones. Por ejemplo, la combustión con exceso de oxígeno, es el fundamento de los sopletes oxiacetilénicos, utilizados para cortar y soldar metales.

$$HC{\equiv}CH(g) + \frac{5}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -1300\ \text{kJ/mol}$$

La gran entalpía de combustión negativa del acetileno se debe a su gran entalpía de formación *positiva*: $\Delta_f H°[C_2H_2(g)] = +226{,}7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

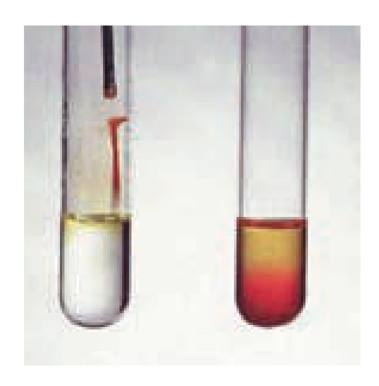
Los alquenos y alquinos se utilizan para obtener otros compuestos. La parte reactiva de estos compuestos son los enlaces π y la reacción característica es la reacción de adición, en la que átomos o grupos de átomos se suman a los átomos de C del doble o triple enlace. La reacción (26.1) es un ejemplo de reacción de adición; en ella, se sumaban átomos de hidrógeno al enlace carbono-carbono de un alqueno, para dar un alcano. Aunque las reacciones de los alquenos se estudiarán en el Capítulo 27, es conveniente citar ahora que ciertas reacciones de adición son la base de los tests que se utilizan para reconocer los alquenos y alquinos. Por ejemplo, $H_2C{=}CH_2$ absorberá H_2 en presencia de un catalizador metálico (reacción 26.1) y decolorará una disolución de agua de bromo, $Br_2(aq)$, debido a la siguiente reacción:

$$H_2C{=}CH_2 + \underset{\text{marrón rojizo}}{Br_2(aq)} \longrightarrow H{-}CHBr{-}CHBr{-}H \qquad \textbf{(26.8)}$$



▲ Corte de acero utilizando un soplete oxiacetilénico.

La decoloración del bromo por ciclohexeno puede verse a continuación, en la foto al margen de la siguiente página.



▲ El tubo de ensayo de la izquierda contiene ciclohexeno y el de la derecha, ciclohexano. Cuando se les añade bromo, Br_2, desaparece el color rojo-pardo del tubo que contiene ciclohexeno porque el Br_2 se adiciona al doble enlace. El color rojo-pardo persiste en el tubo que contiene ciclohexano.

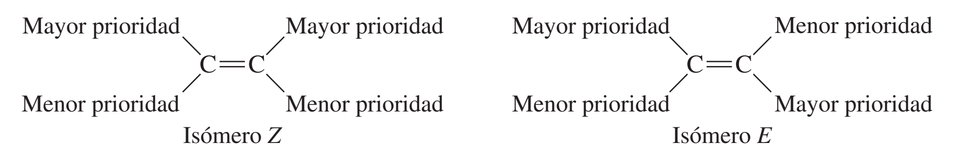
Alquenos sustituidos. Sistema de nomenclatura *E*, *Z*

Desafortunadamente, la nomenclatura *cis-trans* no es suficiente para nombrar los alquenos muy sustituidos. Considere por ejemplo los siguientes estereoisómeros del 1-bromo-1-cloro-2-fluoroetano:

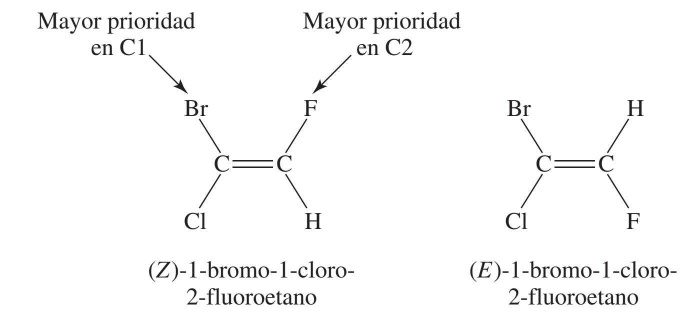
Br, Cl–C=C–F, H   Br, Cl–C=C–H, F

¿Cuál es *cis*? ¿Cuál es *trans*?

En la estructura de la izquierda, el átomo F es *cis* con el Br y *trans* con el Cl; en la estructura de la derecha, F es *cis* con el Cl y *trans* con el Br. Claramente, el sistema *cis-trans* no es adecuado para nombrar estos alquenos con alto grado de sustitución. La IUPAC ha adoptado un sistema para nombrar estos alquenos, el **sistema *E*, *Z***. Se utilizan sistemáticamente las reglas Cahn-Ingold-Prelog, introducidas previamente, para asignar prioridades a los sustituyentes de los átomos de carbono del doble enlace. Se dice que la estereoquímica del doble enlace es *Z* (*zusammen* en alemán significa juntos) si los dos grupos de mayor prioridad *en cada extremo del doble enlace* están en el mismo lado de la molécula. Si los dos grupos de mayor prioridad están en lados opuestos del doble enlace, la configuración se denomina *E* (*entgegen* en alemán significa opuesto). Estas ideas se resumen en el siguiente esquema:



Ahora, podemos utilizar la notación *E*, *Z*, para nombrar los dos isómeros de 1-bromo-1-cloro-2-fluoroetano:



Observe que, como en la nomenclatura *R*, *S*, las letras *E* o *Z* se sitúan entre paréntesis. El sistema de nomenclatura *E*, *Z* puede utilizarse para todos los estereoisómeros de los alquenos, por ello IUPAC recomienda utilizar exclusivamente este sistema. Sin embargo, muchos químicos siguen utilizando la notación *cis* y *trans* para referirse a los alquenos simples.

EJEMPLO 26.9 Asignación de las configuraciones de alquenos

Nombre los siguientes compuestos indicando la configuración.

(a) Cl, $ClCH_2$–C=C–$CH(CH_3)CH_3$, CH_2CH_3

(b) FCH_2, $CH_3CH(CH_3)$–C=C–CH_2CH_3, $CH(Cl)$–CH_3

Planteamiento

Para establecer la configuración de un alqueno en primer lugar hay que asignar prioridades a los sustituyentes unidos a los carbonos del doble enlace. A continuación se determina si la configuración es *E* o *Z*.

Resolución

(a) Uno de los átomos de carbono sp^2 está unido a un átomo de Cl y a un átomo de C, por tanto, el átomo de cloro tiene mayor prioridad. El otro carbono sp^2 está unido a un grupo etilo y un grupo isopropilo. El carbono del grupo isopropilo está unido a C, C y H, y el carbono del grupo etilo a C, H y H. Se puede cancelar un carbono en cada grupo. Entre los átomos restantes, el carbono tiene mayor prioridad. Por tanto, el grupo isopropilo precede al etilo. Los grupos de mayor prioridad están en el mismo lado del doble enlace. El nombre completo de la molécula es (*Z*)-1,2-dicloro-3-etil-4-metil-2-penteno.

(b) Uno de los átomos de carbono sp^2 está unido a los grupos fluorometilo e isopropilo. El carbono del grupo fluorometilo está unido a F, H y H, y el carbono del grupo isopropilo a C, C y H. Entre estos seis átomos, el flúor tiene la mayor prioridad. Por tanto, el grupo fluorometilo precede al grupo isopropilo. El otro átomo de carbono sp^2 está unido a los grupos etilo y cloroetilo. Como la primera diferencia entre estas cadenas sustituyentes es un átomo de cloro, el grupo cloroetilo tiene mayor prioridad. Los grupos de mayor prioridad están en lados opuestos del doble enlace. El nombre completo de la molécula es (*E*)-2-cloro-3-etil-4-fluorometil-5-metil-3-hexeno.

Conclusión

En el caso **(b)**, el átomo de carbono unido al cloro es quiral, y por tanto, la molécula existe como enantiómero *R* o *S*. Familiarizarse con la nomenclatura orgánica puede tomar un poco de tiempo, y definitivamente, no es la parte más atractiva. Sin embargo es una parte importante de la química orgánica. Puede que haya otra persona con el mismo nombre que el lector, pero solamente hay un (*Z*)-1,2-dicloro-3-etil-4-metil-2-penteno.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Establezca la configuración de los siguientes alquenos.

(a) CH_3CH_2, H (arriba); H, CH_2CH_3 (abajo): C=C

(b) Br, CH_2Br (arriba); Cl, CH_3 (abajo): C=C

(c) $ClCH_2CH_2$, F (arriba); CH_3CH_2, H (abajo): C=C

EJEMPLO PRÁCTICO B: Represente y nombre los isómeros *E* y *Z* de los siguientes compuestos.

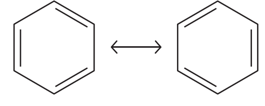
(a) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$ **(b)** $CH_3CH_2C(Cl){=}CHCH_2CH_3$ **(c)** $CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCH_3$

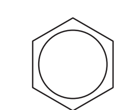
26.6 Hidrocarburos aromáticos

Los **hidrocarburos aromáticos** tienen estructuras cíclicas no saturadas (con enlaces múltiples) en los enlaces carbono-carbono de los anillos. La mayor parte de los hidrocarburos aromáticos se basan en la molécula de benceno, C_6H_6. En la Sección 11.6 se estudió con detalle el enlace en la molécula de benceno y se indicó que hay varias maneras de representar la molécula, incluyéndose entre ellas, las que se encuentran en el margen.

Tolueno (CH_3) — *o*-Xileno (CH_3, CH_3) — Naftaleno — Antraceno

El tolueno y el *o*-xileno son *bencenos sustituidos* y el naftaleno y el antraceno tienen *anillos bencénicos unidos*. Cuando los anillos se unen entre sí, las estructuras resultantes tienen dos C y cuatro H menos que las estructuras de partida. Así, para la fórmula del naftaleno, $C_6H_6 + C_6H_6 - 2C - 4H = C_{10}H_8$; para el antraceno: $C_{10}H_8 + C_6H_6 - 2C - 4H = C_{14}H_{10}$. En este texto utilizaremos el círculo inscrito en el anillo bencénico sencillo y la estructura de enlaces dobles alternados para los anillos unidos. Para los sistemas de anillos unidos, la estructura de enlaces representa una de las estructuras de resonancia posibles de la molécula.


Estructura de Kekulé


Representación de orbitales moleculares simplificada

▲ Como en el caso de los compuestos alicíclicos, en estas estructuras no se muestran ni los átomos de C de los vértices ni los átomos de H unidos a ellos.

▲ August Kekulé (1829-1896) propuso la estructura de anillo hexagonal para el benceno en 1865. Su representación de esta molécula todavía se utiliza mucho.

Características de los hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son muy inflamables y deben manejarse siempre con precaución. La inhalación prologada de vapores de benceno causa una disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos de la sangre que puede ocasionar la muerte. Además el benceno es carcinógeno. El benceno y otros compuestos aromáticos tóxicos han sido aislados en el alquitrán que se forma al arder los cigarillos, en el aire contaminado y en los productos de la descomposición de la grasa en la carne asada en barbacoas.

Si se examinan con detalle las estructuras de las moléculas aromáticas se observan las dos siguientes características comunes:

- Son moléculas *planas* y *cíclicas*.
- Tienen un sistema de enlaces *conjugados*, un sistema de enlaces entre los átomos del anillo que consiste en enlaces dobles y simples alternados. Este sistema debe extenderse por todo el anillo y las nubes de electrones π asociados con los dobles enlaces implican $(4n + 2)$ electrones, donde $n = 1, 2,...$

Así, la molécula de benceno tiene seis electrones en las nubes de electrones π: $(4 \times 1) + 2 = 6$. La molécula de naftaleno tiene diez: $(4 \times 2) + 2 = 10$. La molécula de antraceno tiene 14: $(4 \times 3) + 2 = 14$.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$

1,3,5-Hexatrieno

1,3-Ciclopentadieno

Ninguna de las dos moléculas que se muestran al margen son aromáticas. La molécula de 1,3,5-hexatrieno tiene seis electrones π en su sistema de enlaces conjugados, pero no es cíclica. La molécula de 1,3-ciclopentadieno es cíclica, pero solo tiene cuatro electrones π en su sistema de enlaces conjugados que no se extiende sobre la totalidad del anillo.

El benceno y sus homólogos tienen en común con otros hidrocarburos su insolubilidad en agua y su solubilidad en disolventes orgánicos. Los puntos de ebullición de los hidrocarburos aromáticos son un poco más altos que los de los alcanos con un número similar de átomos de carbono. Por ejemplo, el hexano C_6H_{14} hierve a 69 °C, mientras que el benceno hierve a 80 °C. Esto puede explicarse por la estructura plana y la densidad de carga electrónica deslocalizada del benceno, que incrementa las fuerzas atractivas entre las moléculas. La estructura simétrica del benceno permite un empaquetamiento más compacto de las moléculas en el estado cristalino y, como resultado, su punto de fusión es más alto que el del hexano. El benceno funde a 5,5 °C y el hexano a −95 °C.

Bifenilo

H H
—N—N—H

Fenilhidracina

El grupo fenilo y el grupo bencilo son dos grupos funcionales aromáticos importantes. Cuando en una molécula de benceno se elimina uno de los seis átomos de H equivalentes, la especie que resulta se denomina **grupo fenilo**. Cuando se reemplaza uno de átomos de H de un grupo metilo por un grupo fenilo, se obtiene un **grupo bencilo**.

Los grupos fenilo pueden unirse entre sí formando un bifenilo o pueden ser sustituyentes en otras moléculas, como en la fenilhidracina, utilizada en la detección de azúcares. Las estructuras del bifenilo y de la fenilhidracina se muestran al margen.

26.10 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es la estructura de la molécula cuyo nombre es: (*E*)-3-bencil-2,5-dicloro-4-metil-3-hexeno?

Nomenclatura de los compuestos aromáticos

Los átomos de H de la molécula de benceno pueden ser sustituidos por otros átomos o grupos y para nombrar estos compuestos se utiliza un sistema de numeración de los átomos de C del anillo. Si el nombre de un compuesto aromático se basa en un nombre no sistemático que no sea benceno (como tolueno), se asigna la posición «1» al grupo sustituyente característico del anillo bencénico (por ejemplo, $—CH_3$ en el tolueno).

En los otros casos se enumeran los sustituyentes por orden alfabético y se numeran los átomos de carbono del ciclo de modo que los sustituyentes aparezcan con los números más bajos posibles, como en el 1-bromo-2-clorobenceno, que se muestra a continuación.

3-Bromotolueno (*m*-bromotolueno) 1-Bromo-2-clorobenceno (*o*-bromoclorobenceno) 1,4-Diclorobenceno (*p*-diclorobenceno) 2-Clorotolueno (*o*-clorotolueno)

◀ El *p*-diclorobenceno se utiliza en las bolas antipolilla. El naftaleno tiene el mismo uso pero ha sido reemplazado por el *p*-diclorobenceno que tiene un olor menos intenso.

Cuando hay dos sustituyentes en el anillo bencénico, también se pueden utilizar los términos *orto*, *meta* y *para* (*o*-, *m*-, *p*-). **Orto** indica sustituyentes en átomos contiguos, **meta** sustituyentes con un átomo de carbono entre ellos y **para** sustituyentes en posiciones opuestas del anillo.

Aplicaciones de los compuestos aromáticos

Más del 90% de los miles de toneladas de benceno que se producen anualmente en los Estados Unidos, procede del petróleo. El proceso de obtención incluye la deshidrogenación y ciclación del hexano para dar el hidrocarburo aromático. La aplicación más importante del benceno obtenido del petróleo es la producción de etilbenceno para la fabricación de pláticos de estireno. Otras aplicaciones son la producción de fenol, la síntesis del dodecilbenceno (para detergentes) y como componente de las gasolinas, para incrementar su número de octano. La producción de compuestos aromáticos por deshidrogenación (eliminación de hidrógeno) de los alcanos proporciona grandes cantidades de gas hidrógeno, reactivo importante en la síntesis del amoníaco (página 1008).

26.7 Grupos funcionales en los compuestos orgánicos

En esta sección se estudian la estructura y nomenclatura de los compuestos orgánicos que contienen grupos funcionales. Se pospone al próximo capítulo el estudio de las transformaciones químicas entre ellos. A medida que se avance en esta sección, se verá cómo la estereoquímica estudiada hasta ahora se aplica a estas moléculas.

Alcoholes y fenoles

Los **alcoholes** y **fenoles** se caracterizan por el grupo **hidroxilo**, —OH. En los alcoholes, el grupo hidroxilo está unido a un átomo de carbono con hibridación sp^3 (alifático). Si a este átomo de C también está unido *un* grupo R (y dos átomos de H), el alcohol es un alcohol *primario*. Si el átomo de C tiene unidos a él *dos* grupos R (y un átomo de H), el alcohol es un alcohol *secundario*. Finalmente, si hay *tres* grupos R unidos al átomo de C (y no hay átomos de H), el alcohol es un alcohol *terciario*. La nomenclatura sistemática de los alcoholes se basa en el sufijo *ol* y se estudia en el Capítulo 3. En los fenoles el grupo hidroxilo está unido a un anillo bencénico.

$CH_3CH_2CH_2—CH(OH)—H$: 1-Butanol (alcohol butílico) (un alcohol *primario*)

$CH_3CH_2—CH(CH_3)—OH$: 2-Butanol (alcohol *s*-butílico) (un alcohol *secundario*)

$CH_3—C(CH_3)_2—OH$: Metil-2-propanol (alcohol *t*-butílico) (un alcohol *terciario*)

Fenol (ácido carbólico)

2,4,6-Trinitrofenol (ácido pícrico)

Una molécula puede tener más de un grupo —OH. Las moléculas con dos grupos —OH se denominan *dioles* (o glicoles) y las que tienen más de dos grupos —OH se denominan *polioles*. El etilenglicol, un diol, se utiliza en disoluciones anticongelantes para automóviles; la glicerina, un poliol, es una molécula biológica importante que participa en el mecanismo para el almacenamiento de grasas en el cuerpo humano.

$$\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}} \qquad \underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH_2}}$$

1,2-Etanodiol (etilenglicol) — 1,2,3-Propanotriol (glicerina o glicerol)

Las propiedades físicas de los alcoholes alifáticos están muy influenciadas por el enlace de hidrógeno. Sin embargo, al aumentar la longitud de la cadena, la influencia del grupo hidroxilo polar en las propiedades de la molécula disminuye. La molécula se parece menos al agua y más a un hidrocarburo. En consecuencia, los alcoholes de masa molecular pequeña tienden a ser solubles en agua; los alcoholes de masa molecular alta no lo son. Los puntos de ebullición y las solubilidades de los fenoles varían mucho, dependiendo de la naturaleza de los otros sustituyentes del anillo bencénico.

26.11 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Explique por qué el nombre «alcohol *sec*-pentílico» no es ambiguo para identificar un compuesto, y sin embargo, el nombre «alcohol *sec*-butílico» sí lo es.

Obtención y aplicaciones de los alcoholes La hidratación de alquenos y la hidrólisis de haluros de alquilo son dos métodos para sintetizar alcoholes.

$$\underset{\text{propeno (propileno)}}{CH_3CH{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{2-propanol (alcohol isopropílico)}}{CH_3\overset{\overset{\text{OH}}{|}}{C}HCH_3} \qquad \textbf{(26.9)}$$

$$\underset{\text{1-bromopropano}}{CH_3CH_2CH_2Br} + OH^- \longrightarrow \underset{\text{1-propanol}}{CH_3CH_2CH_2OH} + Br^- \qquad \textbf{(26.10)}$$

La reacción (26.9) es un ejemplo de *reacción de adición* y la reacción (26.10) es un ejemplo de *reacción de sustitución*. En una reacción de adición, se añaden a una molécula uno o más átomos. En una reacción de sustitución, un átomo o grupo de átomos se reemplazan por otro átomo o grupo de átomos. En el Capítulo 27 se estudiarán estas reacciones con más detalle.

El metanol (alcohol de madera) es el alcohol más simple. Es una sustancia muy tóxica cuya ingestión puede ocasionar ceguera o la muerte. La mayor parte del metanol se produce a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[\substack{200\text{ atm}\\ ZnO,\ Cr_2O_3}]{350\ °C} CH_3OH(g)$$

El metanol es el alcohol que se produce en mayor cantidad. Se utiliza para sintetizar otros compuestos orgánicos y como disolvente, pero su aplicación potencialmente más importante puede ser como combustible de motores (*véase* la Sección 7.9).

El etanol, CH_3CH_2OH, es el alcohol del vino que se encuentra en las bebidas alcohólicas. Se obtiene por fermentación de zumo de caña de azúcar o de otras materias que contengan azúcares naturales. El método industrial de obtención consiste en la hidratación de etileno con ácido sulfúrico como catalizador (semejante a la reacción 26.9).

El etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$, se disuelve en agua y tiene un punto de ebullición (197 °C) más alto que ésta. Debido a estas propiedades es un excelente anticongelante

permanente y no volátil de los radiadores de automóviles. También se utiliza en la fabricación de disolventes, quitapinturas y plastificantes.

La glicerina (glicerol), $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, se obtiene en la industria como un subproducto de la fabricación de jabones. Es un líquido dulce, con aspecto de jarabe, que es miscible con agua en todas proporciones. Como toma humedad del aire puede utilizarse para mantener la piel hidratada y suave y se encuentra en lociones y cosméticos.

Un derivado interesante de un alcohol es el ion alcóxido, RO^-, una especie desprotonada, que se forma por reacción del metal sodio o potasio con el alcohol. Por ejemplo, el ion metóxido, CH_3O^-, se produce en la siguiente reacción:

$$CH_3OH + Na \longrightarrow CH_3O^- + Na^+ + \frac{1}{2}H_2(g) \qquad \textbf{(26.11)}$$

La reacción (26.11) es la base de un test cualitativo para el reconocimiento de alcoholes. La adición de sodio metálico a un alcohol genera burbujas por la formación de $H_2(g)$. La reacción (26.11) es la que más se utiliza para producir iones alcóxido. Por ejemplo, un ion alcóxido puede reaccionar con un haloalcano de la siguiente forma:

$$CH_3O^- + CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + Cl^-$$

Esta reacción es también un ejemplo de reacción de sustitución (Capítulo 27). El compuesto formado es un éter que se describe a continuación.

▲ **Pompa de jabón gigante**
Una pompa de jabón está formada por una bolsa de aire encerrada en una película fina de jabón en agua. Al evaporarse el agua, la película se rompe y la pompa estalla. Si se añade glicerina a la mezcla agua-jabón, ésta forma enlaces de hidrógeno tanto con el jabón como con las moléculas de agua. Estos enlaces hacen que disminuya la velocidad de evaporación del agua y aumentan la resistencia de la película permitiendo obtener pompas muy grandes.

Éteres

Un **éter** es un compuesto con la fórmula general R—O—R′. Desde el punto de vista estructural los éteres pueden ser alifáticos puros, aromáticos puros o mixtos.

$CH_3—O—CH_3$ Dimetil éter

$C_6H_5—O—C_6H_5$ Difenil éter

$C_6H_5—O—CH_3$ Metil fenil éter (anisol)

El dimetil éter tiene la misma fórmula empírica que el etanol, pero son dos sustancias muy diferentes en sus propiedades físicas y químicas. Son diferentes porque tienen grupos funcionales distintos (*véase* la Tabla 26.2). El dimetil éter y el etanol son isómeros constitucionales.

Los éteres pueden considerarse como alcanos o compuestos aromáticos con un grupo RO—; este grupo se conoce como *grupo alcoxilo.* La nomenclatura de la IUPAC los considera alcanos con un grupo alcoxilo sustituyente, es decir, como alcoxialcanos. El sustituyente más pequeño se considera constituyente del grupo alcoxilo, y el más grande define la cadena. Así por ejemplo, el nombre IUPAC del metiletil éter es metoxietano, y el del anisol es metoxibenceno.

Los éteres también pueden ser cíclicos. Por ejemplo, si un átomo de oxígeno ocupa la posición de un átomo de carbono en una molécula de ciclohexano, se obtiene un éter cíclico como el que se muestra al margen. El átomo de oxígeno en esta estructura se denomina *heteroátomo* (porque no es un átomo de carbono) y el compuesto es un **heterociclo**. El sistema más simple para nombrar los éteres cíclicos se basa en la colocación del prefijo *oxa*- delante del nombre del cicloalcano. El prefijo *oxa*- indica que un átomo de carbono ha sido reemplazado por un átomo de oxígeno. Así, el nombre del compuesto anterior será oxaciclohexano.

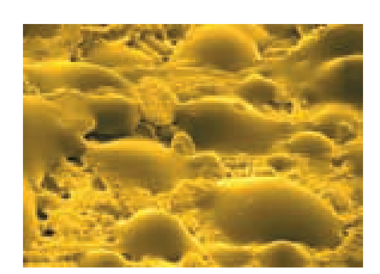
Obtención y aplicaciones de los éteres Los éteres simétricos, como el dietil éter, pueden obtenerse por eliminación de una molécula de agua entre dos moléculas de alcohol con un agente deshidratante fuerte como el H_2SO_4 concentrado.

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \xrightarrow[140\ ^\circ C]{H_2SO_4\ concd.} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O \qquad \textbf{(26.12)}$$

▶ La molécula mostrada a continuación, debería denominarse *t*-butil metil éter (TBME), pero los químicos de la industria se han referido a ella como MTBE durante mucho tiempo, y éste es el nombre habitual para este compuesto.

$$H_3C-C(CH_3)_2-O-CH_3$$

Metil *terc*-butil éter (MTBE)



▲ Imagen de la superficie adherente de una nota Post-it de la compañía 3M obtenida por microscopía electrónica de barrido y coloreada artificialmente. Las burbujas tienen un diámetro de 15-40 μm y están formadas por un adhesivo de urea-formaldehído. Cada vez que se presiona la nota sobre una superficie, se libera adhesivo nuevo. La nota puede reutilizarse mientras sigan quedando algunas burbujas.

Desde el punto de vista químico, los éteres son relativamente poco reactivos. La unión éter es estable frente a la mayor parte de agentes oxidantes y reductores y a la acción de ácidos y bases diluidos.

El dietil éter ha sido muy utilizado en anestesia general. Es fácil de administrar y produce una relajación muscular excelente. Además apenas modifica el pulso, la respiración y la presión arterial. Sin embargo, el dietil éter irrita algo los conductos respiratorios y produce vómitos. El metil propil éter también se utiliza como anéstesico y es menos irritante para los conductos respiratorios que el dietil éter. El dimetil éter, un gas a temperatura ambiente, se utiliza como propelente en aerosoles. Los éteres de masa molecular más alta se utilizan como disolventes para barnices y lacas. El metil *t*-butil éter, un éter asimétrico, ha sido utilizado para incrementar el número de octano de la gasolina y se comercializa bajo el nombre MTBE. Sin embargo, actualmente se está abandonando su uso porque, debido a su relativamente alta solubilidad en agua (≈ 5 g/100 g de H_2O), ha contaminado gravemente los acuíferos en algunas localidades por filtraciones de los depósitos subterráneos.

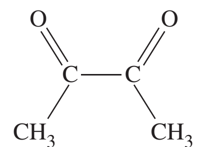
Aldehídos y cetonas

Los aldehídos y cetonas tienen el **grupo carbonilo**.

$$\begin{matrix} R \\ & \diagdown \\ & & C{=}O \\ & \diagup \\ R' \end{matrix}$$

Si uno de los grupos R o R′ es un átomo de H, el compuesto es un **aldehído**. Si ambos grupos R y R′ son grupos alquilo o aromáticos (arilo), el compuesto es una **cetona**.

$H-C(=O)-H$	$\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}H(Cl)-\overset{\alpha}{C}H_2-C(=O)-H$	$C_6H_5-C(=O)-H$
Metanal (formaldehído)	3-Clorobutanal (β-clorobutiraldehído)	Benzaldehído
$CH_3-C(=O)-CH_3$	$CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_3$	$C_6H_5-C(=O)-CH_3$
Propanona (acetona)	3-Pentanona (dietil cetona)	1-Feniletanona (acetofenona)



butanodiona, una dicetona

Los aldehídos y cetonas suelen tener olores característicos y reconocibles. Por ejemplo, la 2-heptanona es un líquido con olor a clavo que se encuentra en muchas frutas y productos lácteos. Algunos aldehídos y cetonas se utilizan como agentes aromáticos. Por ejemplo, la vainillina, compuesto responsable del aroma de vainilla, es un aldehído. La alfa-demascona y la 2-octanona son cetonas responsables de los aromas de las frutas del bosque y de los champiñones, respectivamente. La butanodiona, que se muestra al margen, es un líquido amarillo, con olor a queso, que le da su aroma a la mantequilla.

La nomenclatura IUPAC de los aldehídos utiliza el sufijo *al*. La cadena principal es la cadena más larga que contiene el grupo aldehído. El aldehído con cuatro carbonos se denomina butanal porque el nombre se deriva del alcano (butano) sustituyendo la terminación *o* por *al*. La cadena se numera empezando por el carbono del grupo aldehído; su posición es siempre uno y no es necesario indicarla. Por tanto, el 3-cloro-2-metilbutanal es

$$CH_3-CH(Cl)-CH(CH_3)-C(=O)-H$$

RECUERDE

que el grupo funcional CHO solo puede estar en el extremo de una cadena, mientras que el grupo funcional CO nunca puede estar en esta posición.

La nomenclatura IUPAC de las cetonas utiliza el sufijo *-ona*. El grupo cetona debe estar en la cadena principal y está se numera empezando por el extremo de la cadena más

próximo al grupo carbonilo; de esta forma, el número del grupo carbonilo es el más bajo posible, como requieren las normas de la IUPAC. Por ejemplo, la molécula

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{}{CH}}-\underset{}{CH(CH_3)}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

es la 4-cloro-3-metil-2-pentanona.

Obtención y aplicaciones de aldehídos y cetonas Los aldehídos pueden obtenerse por oxidación de un alcohol *primario*, con un agente oxidante como el ion dicromato en medio ácido. Sin embargo, es fácil continuar la oxidación del aldehído a ácido carboxílico.

$$\underset{\substack{\text{etanol}\\\text{(alcohol primario)}}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7{}^{2-}} \underset{\substack{\text{acetaldehído}\\\text{(un aldehído)}}}{CH_3CHO} \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7{}^{2-}} \underset{\substack{\text{ácido acético}\\\text{(un ácido)}}}{CH_3CO_2H} \qquad \textbf{(26.13)}$$

Para detener la oxidación en el aldehído es necesario utilizar un agente oxidante menos potente en un medio no acuoso. Esta oxidación parcial puede llevarse a cabo con el reactivo clorocromato de piridinio (CCP) en un disolvente orgánico como el diclorometano. Por ejemplo,

$$CH_3(CH_2)_8CH_2OH \xrightarrow{CCP,\ CH_2Cl_2} CH_3(CH_2)_8CHO$$

◀ Al reaccionar el CrO_3 y HCl en piridina se produce CCP en forma de cristales de color naranja amarillento.

$$\text{N}^+\text{–H (piridinio)} \quad ClCrO_3{}^-$$

La oxidación de un alcohol *secundario* produce una cetona.

$$\underset{\substack{\text{2-propanol}\\\text{(alcohol secundario)}}}{CH_3CH(OH)CH_3} \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7{}^{2-}} \underset{\substack{\text{acetona}\\\text{(una cetona)}}}{CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3} \qquad \textbf{(26.14)}$$

RECUERDE

que los alcoholes terciarios no se pueden oxidar ni a aldehídos ni a cetonas, porque un carbono terciario está unido a tres grupos alquilo y no puede formar el doble enlace con el oxígeno, salvo que se rompa en enlace carbono-carbono. La oxidación de un alcohol terciario es difícil y requiere un agente oxidante fuerte.

Las cetonas son mucho más resistentes a la oxidación que los alcoholes y los aldehídos.

Los aldehídos y las cetonas abundan en la naturaleza. Fuentes naturales típicas son

Benzaldehído (almendras) — Cinamaldehído (canela) — Alcanfor (obtenido del árbol del alcanfor)

Los aldehídos y las cetonas se pueden reducir a alcoholes primarios y secundarios, respectivamente, con tetrahidruroborato de sodio, $NaBH_4$. Por ejemplo, la 2-hexanona se reduce a 2-hexanol, con $NaBH_4$:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3$$

En la reacción se añaden dos átomos de H al doble enlace carbono-oxígeno. Sin embargo, los átomos de H no están involucrados directamente. La reacción se produce en dos etapas: (1) ataque del carbono carbonílico por un ion hidruro (H^-); (2) protonación del átomo de oxígeno carbonílico.

Los aldehídos y las cetonas se utilizan como materiales de partida y reactivos de la síntesis de otros compuestos orgánicos, y en general, los aldehídos son más reactivos que las cetonas. El átomo de carbono del grupo carbonilo es algo positivo, y es fácil de atacar por especies que se sienten atraídos por los centros de carga positiva.

El formaldehído ($H_2C{=}O$), un gas incoloro que se disuelve fácilmente en agua, es el aldehído más simple. Cada año se utilizan millones de toneladas de formaldehído en la fabricación de resinas sintéticas. Un polímero del formaldehído, denominado paraformaldehído, se utiliza como antiséptico e insecticida.

La acetona es la más importante de las cetonas. Es un líquido volátil (punto de ebullición, 56 °C) y muy inflamable. La acetona es un buen disolvente de muchos compuestos orgánicos y se utiliza mucho en disolventes para barnices, lacas y plásticos. Al contrario que muchos disolventes orgánicos, la acetona es miscible con agua en todas proporciones.

► El grupo carboxilo se representa como —COOH o bién, —CO_2H.

Ácidos carboxílicos

Como se indica en el Capítulo 3, los **ácidos carboxílicos** son compuestos que contiene el grupo **carboxilo** (*carb*onilo e hidro*xilo*)

$$-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Estos ácidos tienen la fórmula general R — COOH. Se conocen muchos compuestos en los que R es un residuo alifático. A estos compuestos se les denomina ácidos grasos porque se pueden obtener fácilmente compuestos de masa molecular alta de este tipo a partir de las grasas y aceites naturales. Si en la misma molécula hay dos grupos carboxílicos, el ácido se denomina ácido dicarboxílico. El grupo carboxilo puede encontrarse también unido al anillo bencénico.

$$CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Ácido acético (ácido alifático)

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Ácido benzoico (ácido aromático)

$$HO-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Ácido oxálico (ácido alifático dicarboxílico)

$$C_6H_4(\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH)_2$$

Ácido ftálico (ácido aromático dicarboxílico)

Los ácidos alifáticos de cadena lineal o ramificada, pueden nombrarse ya sea por sus nombres IUPAC o utilizando letras griegas en combinación con sus nombres no sistemáticos. Los cicloalcanos con un sustituyente —COOH se nombran como *ácidos cicloalcanocarboxílicos*; es decir, combinando el nombre del ciloalcano con «ácido carboxílico». Los ácidos aromáticos se nombran como derivados del ácido benzoico. He aquí algunos ejemplos:

$$\overset{\gamma}{CH_3}\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{\overset{\beta}{C}H}\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Ácido 3-clorobutanoico
ácido β-clorobutírico

Ácido 3-metilciclohexanocarboxílico

Ácido 2-hidroxibenzoico
ácido *o*-hidroxibenzoico
(ácido salicílico)

Observe que en los ácidos carboxílicos de cadena lineal o ramificada, el átomo de C del grupo —COOH es el C1, pero en los ácidos cíclicos y aromáticos, el átomo de C unidos al grupo —COOH es el C1.

Los ácidos carboxílicos son abundantes en la naturaleza. Las espinacas, el ruibarbo y otras verduras son ricas en *ácido oxálico*, la leche ácida y los músculos fatigados tienen niveles elevados de *ácido láctico*. Los cítricos son ricos en *ácido cítrico*. Las fórmulas de estos ácidos se encuentran al margen.

Los ácidos carboxílicos, especialmente los de baja masa molecular, tienen olores característicos. El ácido etanoico (ácido acético) es el ácido que da al vinagre su olor característico. La presencia de ácido butanoico en muchos quesos contribuye a su fuerte sabor y aroma, y el ácido (*E*)-3-metil-2-hexenoico es el principal responsable del olor del sudor humano.

Ácido láctico

Ácido oxálico

Ácido cítrico

26.12 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Escriba la estructura del ácido (*E*)-3-metil-2-hexenoico.

Algunas propiedades de los ácidos carboxílicos se pueden explicar en función de la habilidad de sus moléculas para formar enlaces de hidrógeno entre ellas o con otras moléculas como la del agua. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos de baja masa molecular son solubles en agua por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno con el agua. Además, los ácidos carboxílicos tienen puntos de fusión y ebullición relativamente altos, por sus enlaces de hidrógeno.

Como se ha visto en el Capítulo 16, los ácidos carboxílicos solubles se comportan como ácidos débiles en agua. Un test sencillo para identificar un compuesto como ácido carboxílico, es añadir a su disolución acuosa hidrógeno carbonato de sodio, $NaHCO_3(aq)$, o carbonato de sodio, $Na_2CO_3(aq)$. Si el compuesto es un ácido, serán visibles burbujas de $CO_2(g)$ producidas por la siguiente reacción:

$$2\,RCOOH(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow 2\,RCOONa(aq) + CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \textbf{(26.15)}$$

Obtención y aplicaciones de los ácidos carboxílicos Los ácidos carboxílicos se pueden obtener en el laboratorio por la oxidación de un alcohol primario o un aldehído. Con este fin se utiliza $KMnO_4(aq)$ como agente oxidante en medio alcalino. Como el medio es alcalino, el producto es la sal de potasio, pero el ácido carboxílico libre puede regenerarse acidificando el medio.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[OH^-,\ calor]{KMnO_4} CH_3COO^-K^+ \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + K^+ \qquad \textbf{(26.16)}$$

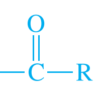
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[OH^-,\ calor]{KMnO_4} CH_3CH_2COO^-K^+ \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2COOH + K^+ \qquad \textbf{(26.17)}$$

Hemos visto en esta misma sección, que los alcoholes primarios y los aldehídos se pueden oxidar a ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos también se pueden preparar por hidrólisis de nitrilos. La hidrólisis de un nitrilo se puede realizar tanto en medio ácido como básico, por la siguiente reacción:

$$R{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+\ o\ OH^-} RCOOH + NH_3$$

Si la reacción se realiza en medio básico, se produce el anión carboxilato, $RCOO^-$. Para obtener el ácido, se acidifica la disolución.

Los ácidos carboxílicos se utilizan mucho en química orgánica para sintetizar otros compuestos, y algunas de estas reacciones se estudiarán en el Capítulo 27. Como muchos derivados de los ácidos carboxílicos se obtienen sustituyendo los grupos hidroxilo, se encuentran frecuentemente grupos de átomos como:



El grupo anterior se denomina *grupo acilo*. Los nombres de los grupos acilo se derivan de los nombres de los ácidos sustituyendo la terminación *-oico* por *–ilo*, como se muestra a continuación:

	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$
Nombre IUPAC:	Metanoilo (de ácido metanoico)	Etanoilo (de ácido etanoico)	Benzoilo (de ácido benzoico)
Nombre común:	Formilo (de ácido fórmico)	Acetilo (de ácido acético)	Benzoilo

$C_6H_4(COOH)-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

Ácido acetilsalicílico
(aspirina)

Los nombres IUPAC de estos grupos acilo se usan poco. El derivado acetilo del ácido *o*-hidroxibenzoico (ácido salicílico) es la aspirina (ácido acetilsalicílico), cuya estructura se muestra al margen.

Ésteres

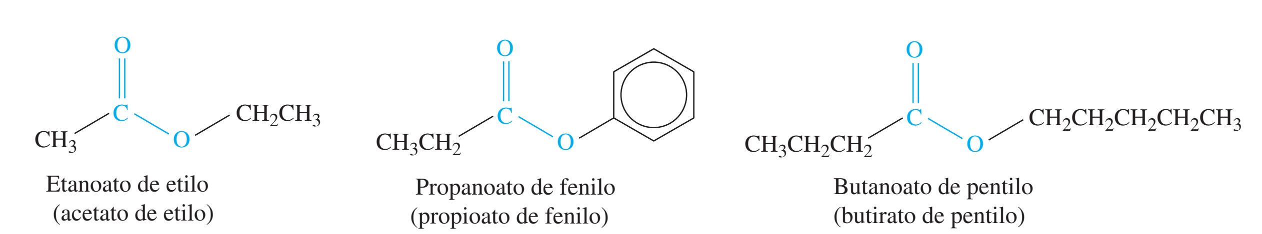
▲ El aroma y sabor característicos de las naranjas se deben en parte al éster acetato de octilo, $CH_3(CH_2)_6CH_2OOCCH_3$.

La fórmula general de un éster es RCOOR′ (*véase* la Tabla 26.2). Comparando la fórmula de un éster con la de un ácido carboxílico, se observa que un **éster** es una molécula en la que se ha sustituido el grupo hidroxilo (—OH) de un ácido carboxílico por un grupo alcoxilo (—OR′). En el laboratorio, los ésteres se preparan por reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol. Los productos de la reacción son un éster y una molécula de agua.

$$\underset{\substack{\text{Metanol} \\ \text{(alcohol metílico)}}}{CH_3O-H} + \underset{\substack{\text{Ácido etanoico} \\ \text{(ácido acético)}}}{HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} \xrightarrow[\text{calor}]{H^+} H_2O + \underset{\substack{\text{Etanoato de metilo} \\ \text{(acetato de metilo)}}}{CH_3O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} \qquad \textbf{(26.18)}$$

Como la reacción es reversible, se suele utilizar un exceso de alcohol para asegurarse un alto rendimiento de éster.

Los nombres de los ésteres tienen dos partes. La primera parte es el nombre del ácido carboxílico con la terminación *-ico* cambiada a *-ato* y la segunda parte es la designación del grupo alquilo procedente del alcohol. Por ejemplo, la combinación del ácido acético y el grupo metoxi es el *etanoato de metilo*. A continuación se dan otros ejemplos.



Etanoato de etilo (acetato de etilo) — Propanoato de fenilo (propioato de fenilo) — Butanoato de pentilo (butirato de pentilo)

Los ésteres tienen aromas muy agradables que contrastan con los olores punzantes de los ácidos carboxílicos de los que proceden. Las fragancias características de muchas flores y frutas son debidas a los ésteres que contienen. Los ésteres se utilizan en perfumes y en la fabricación de sustancias para dar sabor en las industrias de pastelería y refrescos. La mayor parte de los ésteres son líquidos incoloros, insolubles en agua. Sus puntos de fusión y ebullición son generalmente más bajos que los de los alcoholes y ácidos con un contenido similar de carbono. Esto es debido a la ausencia de enlaces de hidrógeno en los ésteres.

Amidas

La sustitución del grupo hidroxilo de un ácido carboxílico por un grupo funcional $—NH_2$ produce una **amida**. Por ejemplo, la molécula butanamida (mostrada a continuación) se forma reemplazando el grupo hidroxilo del ácido butanoico por un grupo $—NH_2$.

$$CH_3CH_2CH_2—C(=O)—NH_2$$

Butanamida

El nombre de una amida se construye a partir de la raíz alcano del nombre del ácido y se añade el sufijo *-amida*. Si los átomos de H del átomo de nitrógeno se reemplazan por otros grupos, se obtiene una amida sustituída. Por ejemplo, en las moléculas siguientes, se han sustituido uno o ambos átomos de H del grupo $—NH_2$ de la etanamida por otros grupos:

$$CH_3—C(=O)—NHCH_3 \qquad C_6H_5—C(=O)—N(CH_3)_2 \qquad CH_3CH_2—C(=O)—N(CH_3)(CH_2CH_3)$$

N-metiletanamida *N,N*-dimetilbenzalmida *N*-etil-*N*-metilpropanamida

Como muestran estos ejemplos, para nombrar una amida sustituída, se utiliza el prefijo *N*- delante de cada sustituyente del nitrógeno. La sustitución de un átomo de H da una amina *N*-sustituída. El principio activo del Tylenol® es una amina *N*-sustituida (*véase* al margen). La unión —CO—NH— que aparece en las aminas *N*-sustituídas se denomina *enlace peptídico*, y es el tipo de enlace característico de las proteínas, como veremos en el Capítulo 28.

$$CH_3—C(=O)—NH—C_6H_4—OH$$

Enlace peptídico

N-(4-hidroxifenil) etanamida (Tylenol®)

A pesar de la presencia del grupo $—NH_2$ en las amidas simples, estas no son bases de Brønsted como las aminas o el amoníaco porque el grupo carbonilo conduce a las siguienes estructuras de resonancia:

$$CH_3—C(=\ddot{O}:)—\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow CH_3—C(—:\ddot{O}:^-)=\overset{+}{N}H_2$$

◀ Resonancia en una amida.

El par solitario de electrones del átomo de nitrógeno está deslocalizado sobre el grupo carbonilo hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. De hecho, como se observa en las estructuras resonantes, el grupo carbonilo es el que tiene más probabilidad de protonarse en medio ácido. La protonación del oxígeno del grupo carbonilo suele ser una primera e importante etapa de las reacciones de los ésteres y amidas en medio ácido.

Obtención y aplicaciones de las amidas Una forma de obtención de amidas es tratar un ácido carboxílico con amoníaco, formándose una sal de amonio, seguida de un calentamiento. La siguiente secuencia resume la obtención de la etanamida:

$$CH_3—C(=O)—OH + NH_3 \longrightarrow CH_3—C(=O)—O^- \; NH_4^+ \xrightarrow{\Delta} CH_3—C(=O)—NH_2 + H_2O \qquad (26.19)$$

Sin embargo, pocas veces se preparan las amidas de esta manera. Como veremos en el Capítulo 27, una forma más eficiente de convertir CH_3COOH en CH_3CONH_2 es tratar el ácido con $SOCl_2$ para convertirlo en un *cloruro de ácido* (CH_3COCl), mucho más reactivo, que se trata posteriormente con amoníaco.

▶ Una poliamida es un polímero de amidas unidas por enlaces peptídicos. Los polímeros se estudian en el Capítulo 27.

Las amidas se pueden convertir en otros compuestos, pero comparadas con otros derivados de los ácidos carboxílicos, las amidas son poco reactivas. La estabilidad de las estructuras biológicas y las propiedades de las *poliamidas*, como la seda y el nylon, dependen en parte de la presencia de uniones amida. Las amidas pueden ser convertidas en nitrilos, R—C≡N, usando un agente deshidratante fuerte como el P_4O_{10}.

$$CH_3CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{P_4O_{10}} CH_3CH_2-C\equiv N + H_2O$$

Las amidas se utilizan rutinariamente para hacer aminas, un tipo de compuestos que estudiaremos a continuación.

$CH_3CH_3NH_2$
Etilamina
(una amina primaria)

$C_6H_5-NH-C_6H_5$
Difenilamina
(una amina secundaria)

$CH_3N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_3$
Etilmetilpropilamina
(una amina terciaria)

Aminas

Las **aminas** son derivados orgánicos del amoníaco, NH_3, en el que se han sustituido uno o más átomos de H por grupos orgánicos (R). Su clasificación se basa en el número de grupos R unidos al átomo de nitrógeno: uno para las aminas primarias, dos para las secundarias y tres para las terciarias (*véase* al margen). Uno de los principales métodos de obtención de aminas es la reducción de nitrocompuestos.

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow[HCl]{Fe} C_6H_5-NH_3^+Cl^- \xrightarrow{NaOH} C_6H_5-NH_2 \qquad \textbf{(26.20)}$$

Otro método de obtención de aminas implica la reacción entre el amoníaco y un haluro de alquilo. El bromuro de metilamonio formado en esta reacción reacciona con más amoníaco y se produce la amina.

$$NH_3 + CH_3Br \longrightarrow CH_3NH_3^+Br^-$$
$$CH_3NH_3^+Br^- + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4^+Br^-$$

Es difícil obtener por este método aminas primarias puras porque la amina primaria formada puede participar en otra reacción de sustitución con el haluro de alquilo formándose una amina secundaria, por ejemplo,

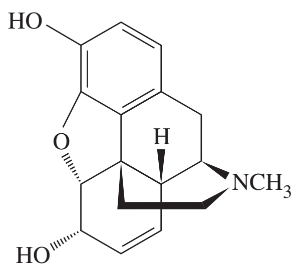
$$CH_3NH_2 + CH_3Br \longrightarrow CH_3\underset{}{N}(CH_3)H + HBr \qquad \textbf{(26.21)}$$

El compuesto formado se denomina dimetilamina. Si continúa la reacción con el bromometano se produce la amina terciaria, trimetilamina.

Las aminas de masa molecular baja son gases que se disuelven fácilmente en agua, proporcionando disoluciones básicas. Las aminas volátiles tienen olores semejantes al amoníaco, pero más parecidos a los del pescado. Las aminas primarias y secundarias forman enlaces de hidrógeno, pero estos enlaces son más débiles que los del agua porque el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno. Como el amoníaco, las aminas tienen estructuras de pirámide trigonal, con un par de electrones solitario sobre el átomo de N. También como el amoníaco, las aminas deben su basicidad a estos pares de electrones solitarios. En las aminas aromáticas, debido a la no saturación del anillo bencénico, los electrones son atraídos hacia el anillo, reduciéndose la densidad de carga electrónica sobre el átomo de nitrógeno. Como resultado, las aminas aromáticas son bases *más débiles* que el amoníaco. Las aminas alifáticas son bases un poco más fuertes que el amoníaco.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$
$$\underset{\text{Metilamina}}{CH_3NH_2} + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^- \qquad K_b = 42 \times 10^{-5}$$

$$\underset{\text{Anilina}}{C_6H_5-NH_2} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5-NH_3^+ + OH^- \qquad K_b = 7,4 \times 10^{-10}$$



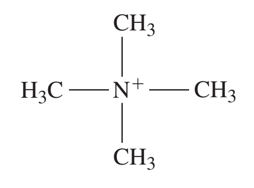
Morfina

▲ La morfina es un potente y adictivo analgésico que se obtiene de la flor del opio (*Papaver somniferum*).

La dimetilamina es un acelerador para eliminar el pelo de las pieles al procesar el cuero. La butil- y pentilaminas se utilizan como antioxidantes, inhibidores de la corrosión y en la fabricación de jabones oleosolubles. La dimetilamina y la trimetilamina se utilizan en la fabricación de resinas intercambiadoras de iones. Se encuentran otras aplicaciones en la fabricación de desinfectantes, insecticidas, herbicidas, fármacos, tintes, funguicidas, jabones, cosméticos y reveladores de fotografías. Muchas aminas tienen actividad biológica, como la cocaína, la nicotina, la morfina (*véase* al margen), la quinina y la vitamina B6, por nombrar algunas.

Las *sales de tetraalquilamonio* son derivados importantes del amoníaco. El catión de estas sales tienen cuatro grupos orgánicos unidos al átomo de nitrógeno y se denomina *ion amonio cuaternario*. En un ion amonio cuaternario, el átomo de nitrógeno tiene una carga formal de +1. Al margen se muestran dos ejemplos.

El catión acetilcolina es similar al catión tetrametilamonio excepto que uno de los grupos metilo ha sido sustituido por un grupo $CH_3COOCH_2CH_2$—. Los iones amonio cuaternario, como la acetilcolina, intervienen en el sistema de transmisión de impulsos nerviosos en el cuerpo humano. También muchos venenos que afectan al sistema nervioso central, contienen un grupo funcional amonio cuaternario.



Ion tetrametilamonio

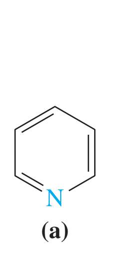
$CH_3COCH_2CH_2—N^+(CH_3)_3$ (con O doble enlazado al C del acetilo)

Acetilcolina

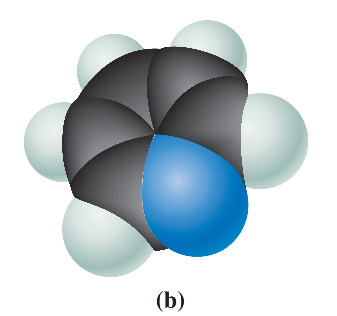
Compuestos heterocíclicos

Todos los átomos de casi todos los anillos de las estructuras cíclicas consideradas hasta ahora han sido carbonos, se dice que estas estructuras son carbocíclicas. Sin embargo, existen muchos compuestos, tanto naturales como sintéticos, en los que uno o más átomos en la estructura de un anillo no son carbono. Estas estructuras cíclicas se dice que son **heterocíclicas**. Los sistemas heterocíclicos más frecuentes contienen átomos de N, O y S, y los anillos son de distintos tamaños.

La piridina es un benceno con un átomo de nitrógeno sustituyendo a un carbono (Figura 26.17). Al contrario que el benceno, la piridina es soluble en agua y tiene propiedades básicas (el par de electrones no compartido del átomo de N no forma parte de la nube electrónica π del sistema del anillo). Antes la piridina se obtenía exclusivamente del alquitrán de carbón, pero se utiliza tanto ahora que se han desarrollado varios métodos de síntesis para su producción. Es un líquido con un olor desagradable utilizado en la producción de fármacos como las sulfamidas y los antihistamínicos, en la desnaturalización del alcohol etílico, como disolvente de compuestos orgánicos y en la obtención de impermeabilizantes para tejidos. En el Capítulo 28 veremos otros ejemplos de compuestos heterocíclicos.



(a)



(b)

◀ FIGURA 26.17
Piridina
En la molécula de piridina un átomo de nitrógeno reemplaza una de las unidades CH del benceno. La fórmula de la piridina es C_5H_5N.
(a) Fórmula desarrollada.
(b) Modelo compacto.

26.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cómo se nombran los compuestos con más de un grupo funcional?

La discusión de los compuestos orgánicos se ha restringido a las moléculas con solo un grupo funcional. ¿Cómo se nombran los siguientes compuestos, que tienen más de un grupo funcional?

(a) O, O, OH

(b) O, OH

(continúa)

Las normas de la IUPAC solucionan este problema asignando prioridades a los grupos funcionales. La prioridad de los más comunes es:

ácido carboxílico > éster > amida > aldehído > cetona > alcohol > amina > alcoxi
Mayor prioridad *Menor prioridad*

Observe que los grupos funcionales con dos heteroátomos (ácido carboxílico, éster, amida) tienen prioridades más altas que los grupos con un solo heteroátomo.

El orden de prioridades nos permite decidir que la molécula (a) es un ácido, concretamente el pentanoico. ¿Qué prefijo usaremos para el grupo carbonilo? Se utiliza el prefijo *oxo-* para indicar el sustituyente, tanto aldehído como cetona. El nombre de la molécula es el ácido 3-metil-4-oxopentanoico.

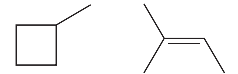
Los prefijos para los sustituyentes —OH y —NH_2, son *hidroxi-* y *amino-*, respectivamente. Así, la molécula (b) es la 5- hidroxi-6-metil-2-heptanona.

Un estudio más completo de nomenclatura se suele reservar a los cursos avanzados de química orgánica.

26.8 De la fórmula molecular a la estructura molecular

Dada una fórmula molecular, (quizás procedente de la determinación experimental de una composición centesimal y una determinación de masa molecular) y alguna evidencia química que sugiera la presencia de algún grupo funcional, ¿cómo se puede establecer la estructura molecular?

Primero, suele ser conveniente conocer cuantos elementos de insaturación hay en la molécula. Un elemento de insaturación, como un doble o triple enlace o un anillo, es un hecho estructural que determina que el número de átomos de hidrógeno en la molécula sea menor que el máximo posible. Hemos aprendido que un hidrocarburo saturado de n átomos de carbono tiene $2n + 2$ átomos de hidrógeno, el máximo posible. También hemos aprendido que la fórmula general de un alqueno simple (hidrocarburo con solo un doble enlace) es C_nH_{2n}, lo mismo que para un cicloalcano. Por tanto, un alqueno simple o un cicloalcano tiene dos átomos de hidrógeno menos que el máximo número posible. Concluiremos que el número de átomos de hidrógeno decrece en dos por cada enlace π carbono-carbono o estructura anular que esté presente. Considere por ejemplo, una molécula con fórmula C_5H_{10}. La molécula tiene dos átomos de hidrógeno menos que el máximo posible y podría ser una de las siguientes moléculas. (También hay otros isómeros; trate de dibujar sus estructuras.)



RECUERDE

que el benceno, C_6H_6, tiene ocho átomos de hidrógeno menos que el máximo posible. Por tanto, el grado de insaturación del benceno es cuatro, resultado que es consistente con un anillo y el equivalente a tres enlaces π deslocalizados. Un alto grado de insaturación se suele relacionar con un anillo bencénico.

Cada una de estas moléculas contiene un elemento estructural (un enlace π o una estructura de anillo) que contribuye a su insaturación. Para cada una de estas estructuras, el **grado de insaturación** es igual a uno. Cuando el grado de insaturación sea igual a uno, habrá dos átomos de H menos que el máximo posible. Si el grado de insaturación es igual a dos, habrá cuatro átomos de H menos que el máximo posible.

Si una molécula orgánica con n átomos de carbono tiene menos de $2n + 2$ átomos de hidrógeno, es que contiene elementos de insaturación, como enlaces π o estructuras cíclicas.

Hasta ahora hemos considerado moléculas que contienen solamente carbono e hidrógeno. La determinación del grado de insaturación en moléculas con átomos

de O, N o Cl, requiere alguna explicación. En los compuestos orgánicos, los átomos halógenos como el cloro, son átomos terminales, no átomos centrales. En este sentido, los átomos halógenos son similares a los átomos de hidrógeno. Cuando se determina el grado de insaturación, los átomos halógenos se cuentan como si fueran de hidrógeno. En otras palabras, cada átomo de halógeno suma un hidrógeno a la cuenta de átomos de hidrógeno. Así, el C_5H_9Cl, tiene el grado de insaturación igual a uno porque 9 + 1 es dos menos que el máximo número posible de átomos de hidrógeno. A continuación se muestran las posibles estructuras del C_5H_9Cl. (De nuevo, hay otras posibles estructuras; trate de dibujar las estructuras de los otros isómeros.)

Cl Cl

Consideremos ahora la situación cuando hay átomos de oxígeno en la molécula. El grado de insaturación en un compuesto de carbono-hidrógeno-oxígeno se establece considerando solo el número de átomos de carbono e hidrógeno, es decir, ignorando los átomos de oxígeno. Para entenderlo, consideremos una molécula con un átomo de oxígeno. Son posibles las siguientes estructuras:

R—OH R–O–R′ R–C(=O)–R′ (o H)

Alcohol Éter Cetona (o aldehído)

En el alcohol y en el éter, el átomo de oxígeno se inserta entre un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno o entre dos átomos de carbono. Ninguna de estas situaciones hacen disminuir el número de átomos de hidrógeno y por tanto no son considerados elementos de insaturación. En otras palabras, si la fórmula es $C_nH_{2n+2}O$, debe tratarse de un alcohol o un éter sin enlaces π ni estructuras anulares. En un compuesto carbonílico, sin embargo, el átomo de oxígeno toma el lugar de dos átomos de hidrógeno. Por tanto, un compuesto carbonílico tiene un elemento de insaturación y una fórmula general $C_nH_{2n}O$.

Para ilustrar estas ideas, considere una molécula de fórmula C_3H_6O. El máximo número de átomos de hidrógeno en una molécula de tres carbonos es ocho. Ignorando el átomo de oxígeno, el número de átomos de hidrógeno es dos menos que el máximo, por lo que el grado de insaturación es uno. A continuación se muestran tres posibles isómeros. (Trate de identificar y representar las estructuras de otros isómeros.)

OH OH O

Consideremos ahora la molécula C_3H_8O. Ignorando el átomo de oxígeno, veremos que no hay elementos de insaturación. Por consiguiente no hay enlaces π ni estructuras anulares. A continuación se muestran dos posibles isómeros.

OH O

Estas ideas se extienden fácilmente a otras moléculas con más de un átomo de oxígeno. Por ejemplo, consideremos una molécula de fórmula $C_3H_6O_2$. De nuevo, al determinar el grado de insaturación ignoramos los átomos de oxígeno. Como hay solamente seis átomos de hidrógeno y no ocho, concluimos que el grado de insaturación

es uno. Hay dos posibles isómeros que son un ácido carboxílico y un éster, mostrados a continuación:

OH O
O O

26.13 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Es posible que uno de los isómeros del $C_3H_6O_2$ sea un dialdehído?

En los compuestos orgánicos aparecen también átomos de nitrógeno. ¿Cómo actuaremos con los átomos de nitrógeno al determinar el grado de insaturación? Consideremos la molécula C_3H_9N. A continuación se muestran dos isómeros:

NH_2 N H

Ambas moléculas son saturadas y contienen el máximo número posible de átomos de hidrógeno. ¿Cómo se puede deducir el grado de insaturación a partir de la fórmula de esta molécula? La clave es que por cada átomo de nitrógeno presente en la fórmula, se cuenta un átomo de hidrógeno menos. Así, el número de átomos de H en el C_3H_9N se considera 8 (y no 9) que es igual al número de átomos de H esperados en una molécula saturada con tres átomos de carbono. Para un compuesto de fórmula C_4H_9N, el número de átomos de H efectivos es 8. Una molécula saturada con cuatro átomos de carbono debería tener $2 \times 4 + 2 = 10$ átomos de hidrógeno. Como la molécula tiene solamente ocho átomos de hidrógeno efectivos (dos menos del máximo), el grado de insaturación es uno. A continuación se muestran dos posibles isómeros del C_4H_9N:

NH_2 NH_2

EJEMPLO 26.10 Determinación del grado de insaturación y posibles estructuras de una molécula

¿Cuáles son los posibles tipos de compuestos para un compuesto cuya fórmula molecular es $C_6H_{10}O$?

Planteamiento

Necesitamos conocer el grado de insaturación de la molécula, y luego construir un ejemplo de cada tipo de molécula que pueda formarse.

Resolución

Como ya se ha visto, se puede ignorar el átomo de oxígeno en la determinación del grado de insaturación. El máximo número posible de átomos de hidrógeno es $2 \times 6 + 2 = 14$. La fórmula tiene solamente 10 átomos de hidrógeno, por lo que el grado de insaturación es dos. ¿Qué tipos de moléculas pueden formarse? Comencemos considerando dienos con un grupo alcohol o éter.

OH

O

(continúa)

Otra alternativa puede ser un alcano cíclico con un grupo carbonilo o un alqueno cíclico con un grupo alcohol. Dos posibles estructuras son:

Otras dos posibilidades serían una cetona con una cadena lateral de alqueno o un aldeído con una cadena lateral de alqueno. Dos posibles estructuras son:

Conclusión

Hemos escrito un éter (con dos grados de insaturación en la cadena de alcano), un aldehído (con un grado de insaturación en una cadena lateral), una cetona y otros alcoholes. La lista no es exhaustiva, y podremos encontrar otros isómeros.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Qué tipos de compuestos son posibles para un compuesto cuya fórmula molecular es $C_5H_{11}N$?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Qué tipos de compuestos son posibles para un compuesto cuya fórmula molecular es $C_5H_{10}O_2$?

www.masteringchemistry.com

La obtención de muestras enantiomerícamente puras de moléculas quirales es muy importante en la síntesis de fármacos. Cuando un método de síntesis produce una mezcla de enantiómeros, estos pueden ser separados mediante un proceso denominado resolución química. En el Atención a… (en inglés: Focus on) del Capítulo 26, en la página web del Mastering Chemistry titulado «Resolución química de enantiómeros» se describe este método.

Resumen

26.1 Introducción a los compuestos orgánicos y sus estructuras La química orgánica se ocupa de los compuestos de carbono. Los compuestos de carbono más sencillos son los de carbono e hidrógeno, los **hidrocarburos**. En los hidrocarburos los átomos de C se unen entre sí en cadenas lineales o ramificadas, o en ciclos. En los **hidrocarburos saturados** todos los enlaces son enlaces simples. Los isómeros que difieren en el esqueleto estructural se llaman **isómeros constitucionales**. Los sustituyentes alcanos que penden, como ramas, de una cadena de hidrocarburo se denominan **grupos alquilo** (Tabla 26.1). Los átomos de carbono pueden ser **primarios**, **secundarios**, **terciarios** y **cuaternarios**, según sea el número de átomos de carbono unidos a él. Los átomos de hidrógeno se clasifican de la misma manera según sea el átomo de carbono al que se encuentren unidos; por ejemplo, los átomos de hidrógeno unidos a átomo de carbono primario, se denominan **átomos de hidrógeno primarios**. La nomenclatura sistemática de los alcanos se basa en la normas de nomenclatura de la IUPAC. Los agrupamientos especiales de átomos se conocen como **grupos funcionales** (Tabla 26.2). Los compuestos orgánicos se clasifican por sus grupos funcionales. Los hidrocarburos se pueden representar en tres dimensiones por medio de la **notación de cuñas y líneas**, en la que las líneas representan los enlaces en el plano del papel, las cuñas sólidas los que salen del plano del papel hacia el lector y las cuñas discontínuas representan los enlaces que se alejan del observador.

26.2 Alcanos Entre los hidrocarburos saturados, también llamados **alcanos**, los que tienen una estructura lineal o ramificada tienen por fórmula C_nH_{2n+2}, y se les denomina hidrocarburos **alifáticos**. Los hidrocarburos alifáticos que difieren en la secuencia de una unidad constante, forman una serie **homóloga**. Los hidrocarburos pueden adoptar diferentes **conformaciones** o disposiciones espaciales de sus átomos. Los hidrocarburos alifáticos pueden estar en la conformación eclipsada o alternada. Para representar estas conformaciones se utilizan las proyecciones de Newman (Figura 26.6). La diferencia de energía entre la forma eclipsada y alternada de un alcano se denomina **energía de torsión**. Se puede representar la variación de energía potencial de la torsión de un extremo de la molécula con respecto al otro, en un diagrama de energía potencial como el de la Figura 26.8. La preferencia de ciertas conformaciones está condicionada en parte, por los impedimentos estéricos de los grupos más voluminosos de la molécula. En el butano, por ejemplo, la conformación *anti* tiene menor energía que la conformación *gauche*. Las principales fuentes naturales de alcanos son el gas natural y el petróleo.

26.3 Cicloalcanos Los hidrocarburos que forman estructuras anulares se denominan **alicíclicos**. En los cicloalcanos con 3, 4 o 5 átomos de carbono hay tensiones en el anillo. Un estudio de los calores de combustión muestra que en el ciclohexano no hay tensiones de anillo. Los cicloalcanos disustituidos presentan una forma de **esteoisomería** que se denomina **isomería *cis-trans***. Los ciclohexanos intercambian rápidamente sus conformaciones (Fig. 26.13). En los ciclohexanos sustituidos, los sustituyentes compiten por las posiciones ecuatoriales.

26.4 Estereoisomería en los compuestos orgánicos Un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes se denomina carbono **asimétrico.** Un carbono asimétrico es también un **estereocentro**. Una molécula con un átomo de carbono asimétrico no es superponible con su imagen en un espejo y se dice que es **quiral**. Las moléculas quirales son ópticamente activas —hacen rotar el plano de polarización de la luz polarizada. Las moléculas que son superponibles con su imagen en un espejo se denominan **aquirales**. Las moléculas con estereocentros sp^3 se nombran con el **sistema *R, S*** de notación. Las reglas de notación *R*, *S* requieren asignar prioridades a los sustituyentes de un átomo de carbono quiral y «ver» cuál es el orden descendente de prioridad de los sustituyentes cuando la molécula se observa con una determinada orientación. Si el orden descendente de prioridad va en sentido de las agujas del reloj, la molécula es *R*; si va en sentido contrario, la molécula es *S*. Las dos moléculas con configuraciones *R* y *S* se denominan **enantiómeros**. Los estereoisómeros que no son enantiómeros se denominan **diastereómeros**. Los isómeros *cis-trans* son ejemplos de diastereómeros.

26.5 Alquenos y alquinos Los hidrocarburos cuyas moléculas contienen menos átomos de hidrógeno que los que tiene el correspondiente alcano, son hidrocarburos **no saturados**. La insaturación surge por la presencia de uno o más enlaces dobles o triples, carbono- carbono. Los hidrocarburos con uno o más dobles enlaces se denominan **alquenos** u **olefinas**, mientras que los que contienen uno o más enlaces triples, se denominan **alquinos**. La situación del doble o triple enlace en un hidrocarburo no saturado, produce diferentes isómeros constitucionales, como en el 2-buteno y el 1-buteno, por ejemplo. En el 2-buteno, la orientación de los dos grupos metilo finales da lugar a dos isómeros *cis-trans*. Los alquenos muy sustituidos se nombran con el **sistema *E, Z***. Las moléculas son *Z* cuando los sustituyentes de mayor prioridad de cada extremo del doble enlace están del mismo lado, y son *E* cuando estos sustituyentes están en lados opuestos del doble enlace.

26.6 Hidrocarburos aromáticos Muchos hidrocarburos no saturados con estructuras anulares se clasifican como **hidrocarburos aromáticos**; la mayoría se basan en la molécula de benceno, C_6H_6. Se utilizan dos sistemas para nombrar los sustituyentes de un anillo bencénico. Uno de ellos utiliza la numeración de la posición de los sustituyentes, como en el 1,2-diclorobenceno. El otro utiliza las posiciones relativas de los sustituyentes. Si los sustituyentes se encuentran en átomos adyacentes, se utiliza el prefijo **orto (*o*)**; si los sustituyentes se encuentran separados por un carbono, se utiliza el prefijo **meta (*m*)**; y si los sustituyentes se encuentran en posiciones opuestas, se utiliza el prefijo **para (*p*)**. El grupo **fenilo** es un anillo bencénico al que se le ha arrancado un átomo de hidrógeno. El grupo **bencilo** es un grupo metilo con uno de los átomos de hidrógeno sustituido por un grupo fenilo.

26.7 Grupos funcionales en los compuestos orgánicos *Alcoholes y fenoles*: Los hidrocarburos que contienen un grupo —OH (**hidroxilo**) se clasifican como **alcoholes** si son compuestos alifáticos, y como **fenoles** si son compuestos aromáticos. Los alcoholes alifáticos se clasifican como primarios, secundarios y terciarios, dependiendo del número de sustituyentes unidos al átomo de carbono (excluyendo los H) donde se encuentra el grupo hidroxilo: uno para los primarios, dos para los secundarios y tres para los terciarios. Los dioles y los polioles son moléculas con dos o más grupos hidroxilo, respectivamente.

Éteres: La fórmula general de un **éter** es R—O—R′. La unión éter es muy estable y los éteres son poco reactivos, resistentes tanto a la oxidación como a la reducción. Una de sus aplicaciones principales es como disolventes.

Aldehídos y cetonas: El **grupo carbonilo** tiene un átomo de carbono unido por un doble enlace a un átomo de oxígeno. Si uno de los dos sustituyentes unidos al grupo carbonilo es un átomo de H, el compuesto es un **aldehído**, en caso contrario es una **cetona**. En la nomenclatura de la IUPAC se utiliza el sufijo *-al* para los aldehídos y *-ona* para las cetonas.

Ácidos carboxílicos: El **grupo carboxilo** es una combinación de los grupos carbonilo e hidroxilo. Los **ácidos carboxílicos** tienen la fórmula general RCOOH y pueden obtenerse por oxidación de aldehídos. Se obtiene un grupo acetilo cuando se reemplaza el —OH del grupo carboxilo por un grupo metilo.

Ésteres: Cuando se reemplaza el —OH del grupo carboxilo por un grupo alcoxilo se forma un **éster**. La fórmula general de un éster es RCOOR′. La mayor parte de los ésteres son líquidos incoloros, insolubles en agua y de olor agradable.

Amidas: La fórmula general de una **amida** primaria es $RCONH_2$. Una amida primaria tiene dos átomos de H unidos al N y se obtiene al reemplazar el grupo hidroxilo de un ácido carboxílico por un $—NH_2$. En las amidas secundarias y terciarias, uno o dos átomos de H del $—NH_2$ se reemplazan por un grupo alquilo o arilo. Debido a su resonancia, las amidas son bases mucho más débiles que el amoníaco o las aminas.

Aminas: Las **aminas** son derivados orgánicos del amoníaco. Se clasifican según el número de grupos orgánicos (R) que sustituyen a los átomos de H del NH_3. Una amina primaria tiene un sustituyente; una amina secundaria, dos sustituyentes; y una amina terciaria, tres sustituyentes. Las aminas son bases débiles, siendo las aminas alifáticas bases más fuertes que el amoníaco y las aminas aromáticas más débiles. Las sales de tetraalquil amonio son derivados orgánicos del catión amonio con un anión adecuado.

Compuestos heterocíclicos: En un **compuesto heterocíclico**, al menos uno de los átomos del anillo es un heteroátomo (no un carbono). Los heteroátomos más comunes son N, O y S. Los compuestos heterocíclicos tienden a ser más solubles en agua que el compuesto de origen debido a la polaridad del heterociclo.

26.8 De la fórmula molecular a la estructura molecular Un concepto valioso para determinar una posible estructura es el **grado de insaturación**, que es igual al número total de enlaces π y estructuras anulares en la molécula. El grado de insaturación se determina comparando el número de átomos de H en la molécula con el máximo número posible de átomos de H para el número de átomos de C en la molécula, cada átomo de halógeno incrementa en uno la cuenta de hidrógenos; los átomos de oxígeno pueden ignorarse; cada átomo de nitrógeno disminuye la cuenta de hidrógenos en una unidad.

Ejemplo de recapitulación

Un compuesto orgánico acíclico de fórmula $C_6H_{12}O$ es ópticamente activo, no decolora al Br_2 en CCl_4, y no reacciona con una mezcla de $Na_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4. Sin embargo, si hay reacción cuando el compuesto se trata con $NaBH_4$. Identifique un compuesto con estas propiedades físicas y químicas. Escriba las estructuras de los dos estereoisómeros, con la notación de líneas y cuñas, y por último, escriba los nombres aceptables de los dos estereoisómeros.

Planteamiento

Solamente hay un átomo de oxígeno por molécula, por lo tanto debe ser un alcohol, éter, aldehído o cetona. Como solo hay 12 átomos de hidrógeno en lugar de $2 \times 6 + 2 = 14$, la molécula debe contener un enlace π o un anillo. Se dice en el enunciado que el compuesto es acíclico, por tanto, la molécula debe contener un enlace π y no un anillo. Los alcoholes (excepto los terciarios) y los aldehídos son bastante fáciles de oxidar, por lo que podemos suponer que la molécula no es un alcohol (aunque pudiera ser terciario) ni un aldehído. La unión éter es estable frente a la mayoría de los agentes oxidantes y reductores, y como el compuesto del problema sí puede ser reducido, supondremos que no es un éter. Por tanto debemos decidir entre un alcohol terciario y una cetona con un doble enlace. Podemos eliminar el doble enlace carbono-carbono porque el compuesto no reacciona con Br_2, una reacción característica de los alquenos. El compuesto debe ser una cetona.

Resolución

Hemos deducido que el compuesto es una cetona. La estructura asociada a una cetona es:

Los otros cinco átomos de carbono se distribuirán entre los dos grupos alquilo. El carbono de un grupo carbonilo se une solamente a tres grupos, por lo que no puede ser quiral. El carbono quiral debe formar parte de uno de los grupos alquilo. Ambos, R y R′, deben tener al menos un átomo de carbono, por lo que el máximo número de átomos de carbono en R y R′ es cuatro.

Supongamos que R es el grupo alquilo que contiene el carbono quiral. Un átomo de carbono quiral debe estar unido a cuatro grupos diferentes y R debe contener cuatro átomos de carbono como máximo. la única posibilidad para R es:

Ya hemos justificado cinco de los seis átomos de carbono (R contiene cuatro y el grupo carbonilo tiene uno). Entonces, R′ representa a un grupo metilo. El esqueleto de la molécula es:

3-metil-2-pentanona

La cadena más larga tiene cinco átomos de carbono con un grupo carbonilo unido al C2 y un grupo metilo unido al C3. La molécula es, 3-metil-2-pentanona. Como el C3 es quiral, hay dos posibles enantiómeros.

R — (*R*)-3-metil-2-pentanona

S — (*S*)-3-metil-2-pentanona

Conclusión

Puede que no sea obvio que hay una sola posibilidad para R. Trate de escribir la estructura de otras cetonas con fórmula $C_6H_{12}O$ para convencerse. Si no se hubiese dicho que el compuesto era acíclico, esta identificación no hubiera sido posible.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Un compuesto A de fórmula C_3H_8O es soluble en agua y reacciona con sodio metálico, produciendo burbujas de gas. Cuando el compuesto A se trata con ácido crómico (una mezcla de $Na_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4), se forma el compuesto B. El compuesto B se disuelve fácilmente en Na_2CO_3(aq) y reacciona con etanol, produciendo el compuesto C que tiene olor afrutado. Identifique los compuestos A, B y C.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Todas las moléculas siguientes tienen la fórmula $C_5H_{10}O$. Se sospecha que una muestra contiene uno de estos compuestos. ¿Qué ensayos diseñaría para identificar el compuesto?

O O OH O

(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Ejercicios

Estructuras orgánicas

1. Escriba fórmulas desarrolladas de los siguientes compuestos:
   (a) $CH_3CH_2CHBrCHBrCH_3$
   (b) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$
   (c) $(C_2H_5)_2CHCH{\approx}CHCH_2CH_3$
2. Escriba fórmulas desarrolladas de los siguientes compuestos:
   (a) 3-isopropiloctano; **(b)** 2-cloro-3-metilpentano;
   (c) 2-penteno; **(d)** dipropil éter.
3. Escriba una fórmula desarrollada de los siguientes compuestos:
   (a) 1,3,5-trimetilbenceno; **(b)** *p*-nitrofenol;
   (c) ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico (un regulador del crecimiento de las plantas).
4. Escriba fórmulas desarrolladas de los siguientes compuestos:
   (a) $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$
   (b) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_2CH_2Br$
   (c) $Cl_3CCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$
5. Escriba estructuras de Lewis de las siguientes moléculas orgánicas sencillas: **(a)** $CH_3CHClCH_3$; **(b)** $HOCH_2CH_2OH$; **(c)** CH_3CHO.
6. Escriba estructuras de Lewis de las siguientes moléculas orgánicas sencillas: **(a)** CH_3CH_2COOH; **(b)** H_3CCN; **(c)** $CH_3CH_2NH_2$.
7. Represente mediante esquemas adecuados el enlace químico de las siguientes moléculas indicando el solapamiento de los orbitales hibridados y no hibridados.
   (a) C_4H_{10}; **(b)** $H_2C{=}CHCl$; **(c)** $CH_3C{\equiv}CH$
8. Represente mediante esquemas adecuados el enlace químico de las siguientes moléculas indicando el solapamiento de los orbitales hibridados y no hibridados.
   (a) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$; **(b)** $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$; **(c)** $H_2C{=}C{=}CH_2$

Isómeros

9. ¿Cuál es la relación, si hay alguna, entre las moléculas de cada uno de las siguientes parejas? La relación puede ser de identidad estructural, de isomería constitucional, de estereoisomería o no hay relación.
   (a) $CH_3CH_2CH_2Cl$ y $ClCH_2CH_2CH_3$
   (b) $CH_3{-}C(OH){=}NH$ y $CH_3{-}C({=}O){-}NH_2$
   (c) Br y Br
   (d) Cl y Cl
   (e) Br Br y Br Br

10. ¿Cuál es la relación, si hay alguna, entre las moléculas de cada uno de las siguientes parejas? La relación puede ser de identidad estructural, de isomería constitucional, de estereoisomería o no hay relación.

(a) $CH_3-C(OH)=O$ y $CH_3-C(=O)OH$

(b) (ciclopentenol, OH) y (ciclopentanona, O)

(c) CH_3, CH_3 y CH_3, CH_3

(d) O, O y O, O

(e) Br, Br y Br, Br

11. Escriba las fórmulas estructurales de todos los isómeros constitucionales del C_7H_{16}.

12. Escriba las fórmulas y nombre todos los isómeros de **(a)** C_4H_{14}; **(b)** C_4H_8; **(c)** C_4H_6. *Sugerencia*: téngase en cuenta los dobles enlaces, anillos y cualquier combinación de ambos.

13. Identifique los átomos de carbono quirales, si es que hay alguno, en los siguientes compuestos.

(a) F; 1, 2, 3, 4, 5 **(b)** F; 1, 2, 3, 4, 5

(c) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

14. Identifique los átomos de carbono quirales, si es que hay alguno, en los siguientes compuestos.

(a) OH **(b)** Cl **(c)**

15. Identifique los átomos de carbono quirales, si es que hay alguno, en los siguientes compuestos.

(a) Cl, CO_2H **(b)** NH_2, CO_2H **(c)** NH_2, CO_2H

16. Identifique los átomos de carbono quirales, si es que hay alguno, en los siguientes compuestos.

(a) OH **(b)** OH, Cl **(c)** $HO-C(CO_2H)_3$

Grupos funcionales

17. Identifique el grupo funcional en cada compuesto (es decir, si es un alcohol, una amina, etc.)
(a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$
(b) $C_6H_5CH_2CHO$
(c) $CH_3COCH_2CH_3$
(d) $C_6H_4(OH)_2$

18. Identifique el grupo funcional en cada compuesto (es decir, si es un alcohol, una amina, etc.)
(a) CH_3CH_2COOH
(b) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_3$
(c) $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$
(d) CH_3COOCH_3

19. Los grupos funcionales de cada una de las siguientes parejas tienen ciertas características en común, pero ¿qué es lo que básicamente les diferencia?
(a) carbonilo y carboxilo
(b) aldehído y cetona
(c) ácido acético y grupo acetilo

20. Dando el nombre o la fórmula, proporcione un ejemplo de cada uno de los siguientes tipos de compuestos: **(a)** compuesto nitro aromático; **(b)** amina alifática; **(c)** clorofenol; **(d)** diol alifático; **(e)** alcohol alifático no saturado; **(f)** cetona alicíclica; **(g)** alcano halogenado; **(h)** ácido dicarboxílico aromático.

21. Identifique y nombre los grupos funcionales de los siguientes compuestos.

(a) $HO-C(=O)-C_6H_4-OH$

(b) $CH_3-C(=O)-OCH_2CH_3$

(c) $CH_3-C(=O)-CH_2CH_2-CO_2H$

(d) CHO, OH (benceno)

22. Identifique y nombre los grupos funcionales de los siguientes compuestos.

(a) $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3$

(b) $CH_3-CH_2-CONHCH_3$

(c) $HO-C_6H_3(OCH_3)-CH(OH)-CH_2-N(H)-CH_3$

(d) $HO—C(—CH_2—COOH)(—CH_2—COOH)—COOH$ (estructura: carbono central con OH, un grupo $C(=O)—OH$, y dos grupos $H_2C—C(=O)—OH$)

23. Indique los isómeros del $C_4H_{10}O$ que corresponden a un éter.

24. Indique los isómeros del $C_5H_{12}O$ que corresponden a un éter.

25. Indique los isómeros de ácidos carboxílicos con fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$.

26. Indique los isómeros de ácidos carboxílicos con fórmula molecular $C_4H_8O_2$.

27. Indique los isómeros de ésteres con fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$.

28. Indique los isómeros de ésteres con fórmula molecular $C_4H_8O_2$.

29. Indique los isómeros no cíclicos con fórmula molecular $C_4H_8O_2$ que tienen más de un grupo funcional.

30. Indique los isómeros con fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$ que tienen más de un grupo funcional.

Nomenclatura y fórmulas

31. Proporcione un nombre aceptable para cada una de las siguientes estructuras

(a) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

(b) $CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$

(c) $CH_3CH_2CH(C_2H_5)CH_2—CCl_2—CH_2CH_3$

32. Proporcione un nombre aceptable para cada una de las siguientes estructuras

(a) benceno con Cl y Cl en posiciones 1,3 **(b)** benceno con CH_3 y NO_2 en posiciones 1,3

(c) $NH_2—C_6H_4—COOH$ (sustituyentes en posiciones 1,4)

33. Proporcione un nombre aceptable para cada una de las siguientes estructuras

(a) $CH_3CH_2C(CH_3)_3$

(b) $(CH_3)_2C{=}CH_2$

(c) $CH_3—CH—CH—CH_3$ (los dos CH unidos por un CH_2 formando un anillo)

(d) $CH_3C{\equiv}CCH(CH_3)_2$

(e) $CH_3CH(C_2H_5)CH(CH_3)CH_2CH_3$

(f) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CCH_2CH_2CH{=}CH_2$

34. Escriba una fórmula semidesarrollada de los siguientes compuestos:

(a) metilbutano; **(b)** ciclohexeno;
(c) 2-metil-3-hexino; **(d)** 2-butanol;
(e) etil isopropiléter; **(f)** propanal.

35. ¿Contiene cada uno de los nombres siguientes información suficiente para indicar una estructura específica? Justifique su respuesta.

(a) penteno; **(b)** butanona; **(c)** alcohol butílico;
(d) metilanilina; **(e)** metilciclopentano;
(f) dibromobenceno.

36. Indique por qué son incorrectos los nombres que se dan a continuación y proporcione el nombre correcto.

(a) 3-penteno; **(b)** pentadieno; **(c)** 1-propanona;
(d) bromopropano; **(e)** 2,6-diclorobenceno;
(f) 2-metil-3-pentino.

37. Proporcione fórmulas semidesarrolladas para las siguientes sustancias.

(a) 2,4,6-trinitrotolueno (TNT, un explosivo);
(b) salicilato de metilo (aceite de gualteria);
(*Sugerencia:* el ácido salicílico es el ácido *o*-hidroxibenzoico.)
(c) ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico, $C_6H_8O_7$).

38. Proporcione fórmulas semidesarrolladas para las siguientes sustancias.

(a) *o-terc*-butilfenol (un antioxidante de la gasolina para aeronaves);
(b) 1-fenil-2-aminopropano (bencedrina, una anfetamina, componente de las píldoras estimulantes);
(c) 2-metilheptadecano (una feromona de las polillas *Arctiidae*, compuesto químico utilizado para comunicarse entre sí los miembros de una especie). (*Sugerencia:* el prefijo heptadeca significa 17.)

39. Nombre las siguientes aminas:

(a) $CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$

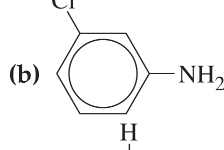
(b) $H_2N—C_6H_4—NO_2$ (sustituyentes en posiciones 1,4)

(c) ciclopentil$—NH—CH_2CH_3$

(d) $CH_3—CH_2—N(CH_3)—CH_2—CH_3$

40. Nombre las siguientes aminas:

(a) $CH_3—CH_2—NH_2$

(b) 

(c) ciclopropil$—N(H)—$ciclopropil

(d) $Cl—CH_2—CH_2—NH_2$

Alcanos y cicloalcanos

41. Clasifique como primario (1°), secundario (2°), terciario (3°) o cuaternario (4°), los átomos de carbono en **(a)** metilbutano, y **(b)** 2,2-dimetilpropano.

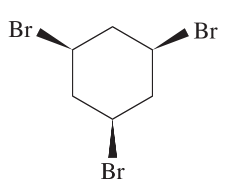
42. Clasifique como primario (1°), secundario (2°), terciario (3°) o cuaternario (4°), los átomos de carbono en **(a)** 2,4-dimetilpentano, y **(b)** etilciclobutano.

43. Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones alternada y eclipsada del pentano para la rotación alrededor del enlace C2—C3. ¿Qué conformación tiene menor energía?

44. Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones alternada y eclipsada del 2-metilpentano para la rotación alrededor del enlace C2—C3. ¿Qué conformación tiene menor energía?

45. Dibuje la conformación más estable para la molécula siguiente:

46. Dibuje la conformación más estable para la molécula siguiente:



47. Dibuje las dos posibles conformaciones silla de los siguientes ciclohexanos sustituidos, califique cada sustituyente como axial o ecuatorial e identifique el confórmero más estable:
(a) ciclohexanol
(b) *trans*-3-metilciclohexanol

48. Dibuje las dos posibles conformaciones silla de los siguientes ciclohexanos sustituidos, califique cada sustituyente como axial o ecuatorial e identifique el confórmero más estable:
(a) *cis*-1-isopropil-3-metilciclohexano
(b) *cis*-2-*terc*-butilciclohexanol

Alquenos

49. ¿Por qué no es necesario denominar al eteno y propeno: 1-eteno y 1-propeno, respectivamente? ¿Puede decirse lo mismo del buteno?

50. Los alquenos (olefinas) y los compuestos cíclicos (alicíclicos) tienen ambos la fórmula genérica C_nH_{2n}. ¿Qué diferencias importantes hay entre las estructuras de ambos tipos de compuestos?

51. Asigne una configuración (*E* o *Z*) a cada una de las siguientes moléculas.
(a)
(b)
(c)

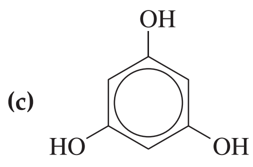
52. Asigne una configuración (*E* o *Z*) a cada una de las siguientes moléculas.
(a)
(b)
(c)

53. Dibuje los isómeros *E* y *Z* del **(a)** 2-cloro-2-buteno; **(b)** 3-metil-2-penteno.

54. Dibuje los isómeros *E* y *Z* del **(a)** 3-metil-3-hexeno; **(b)** 3-fluoro-2-metil-3-hexeno.

Compuestos aromáticos

55. Proporcione un nombre o una fórmula desarrollada para cada uno de los compuestos siguientes.
(a) fenilacetileno
(b) *m*-diclorobenceno
(c)



56. Proporcione un nombre o una fórmula desarrollada para cada uno de los compuestos siguientes.
(a) *p*-fenilfenol
(b) 3-hidroxi-4-isopropiltolueno (timol, componente que da sabor al tomillo)
(c)

Estereoquímica orgánica

57. Escriba fórmulas estructurales adecuadas que demuestren que hay *cuatro* isómeros constitucionales del $C_3H_6Cl_2$.

58. ¿Cuáles de las siguientes parejas de moléculas son isómeros constitucionales y cuáles no lo son? Justifique su respuesta.
 (a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ y $CH_3CH{=}CHCH_3$
 (b) $CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)_2$ y $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)CH_2CH_3$
 (c) $CH_3CHClCH_2CH_3$ y $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$
 (d) H, Cl, H, H — C=C — y — H, H, Cl, H — C=C
 (e) NO_2 (anillo bencénico) y NO_2 (anillo bencénico)
 (f) OH, NO_2 (anillo bencénico) y OH, NO_2 (anillo bencénico)

59. Para cada pareja de estructuras siguientes, indique si las dos especies son moléculas idénticas, enantiómeros o isómeros de otro tipo.
 (a) CH_3, Cl, H, Cl — C — y — CH_3, H, Cl, Cl — C
 (b) CH_3, F, H, Cl — C — y — CH_3, H, Cl, F — C
 (c) CH_3, F, H, Cl — C — y — CH_2F, H, H, Cl — C
 (d) CH_3, F, H, Cl — C — y — CH_3, F, Cl, H — C
 (e) CH_3, F, H, Cl — C — y — F, H, CH_3, Cl — C
 (f) CH_3, F, H, Cl — C — y — F, CH_3, Cl, H — C

60. Para cada pareja de estructuras siguientes, indique si las dos especies son moléculas idénticas, enantiómeros o isómeros de otro tipo.
 (a) Br, CH_3CH_2, H, CH_3 — C — y — Br, H, CH_2CH_3, CH_3 — C
 (b) H, H, CH_3 — C—C — CH_3, H, OH — y — H, CH_3, H — C—C — OH, CH_3, H
 (c) OH, CH_3, H, CH_2CH_3 — C — y — H, CH_3CH_2, CH_3, OH — C
 (d) CH_3, H, Cl, $ClCH_2$ — C — y — Cl, CH_3, H, CH_2Cl — C
 (e) CH_3, H, CH_3 — C—C — CH_3, H, Br — y — CH_3, H, CH_3 — C—C — CH_3, Br, H
 (f) Br, H, CH_2Cl, CH_3CH_2 — C — y — Br, $ClCH_2CH_2$, H, CH_3 — C

61. Nombre las siguientes moléculas con la adecuada asignación estereoquímica.
 (a) Br, H, CH_2CH_3 — C — unido a $CH_3—CH(CH_3)$
 (b) CH_2Br, $CH_3CH_2CH_2$, H, Br — C
 (c) CH_2Br, CH_3CH_2, CH_2CH_2Cl, OH — C
 (d) CH_2Br, H, OH, CH_3 — C

62. Nombre las siguientes moléculas con la adecuada asignación estereoquímica.
 (a) OH, $CH_3CH_2CH_2$, CH_3, H — C
 (b) NH_2, $CH_3HC(CH_3)$, H, CH_3 — C
 (c) CH_2Br, H_3C, Cl, CH_2CH_3 — C
 (d) OH, H, $CH_2CH_2CH_3$, CH_2OH — C

63. Nombre las siguientes moléculas con la adecuada asignación estereoquímica.
 (a) (estructura de líneas) **(b)** Cl (estructura de líneas)
 (c) H_3C, CH_3CH_2 — C=C — CH_2Cl, $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$
 (d) HC(=O), CH_3 — C=C — CH_2Br, CH_2CH_2Br

64. Nombre las siguientes moléculas con la adecuada asignación estereoquímica.

(c) CH_3—C(=O)—C(HC≡C)=C(CH_2OH)($CH_2CHClCH_3$)

(d) (CH_3CH_2)($HOCH_2$)C=C(CH_3)(CH_3)

65. Represente la estructura de las siguientes moléculas.
(a) (*Z*)-1,3,5-tribromo-2-penteno;
(b) (*E*)-1,2-dibromo-3-metil-2-hexeno;
(c) (*S*)-1-bromo-1-clorobutano;
(d) (*R*)-1,3-dibromohexano;
(e) (*S*)-1-cloro-2-propanol.

66. Represente la estructura de las siguientes moléculas.
(a) (*R*)-1-bromo-1-cloroetano;
(b) (*E*)-2-bromo-2-penteno;
(c) (*Z*)-1-cloro-3-etil-3-hepteno;
(d) ácido (*R*)-2-hidroxipropanoico;
(e) anión (*S*)-2-aminopropanoato.

Estructuras y propiedades de los compuestos orgánicos

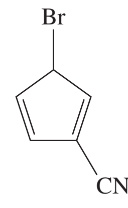
67. ¿Cuántos elementos de insaturación hay en cada una de las siguientes moléculas?
(a) $C_4H_{11}N$; **(b)** C_4H_6O; **(c)** $C_9H_{15}ClO$.

68. ¿Cuántos elementos de insaturación hay en cada una de las siguientes moléculas?
(a) C_5H_9NO; **(b)** $C_5H_8O_3$; **(c)** C_5H_9ClO.

69. ¿Cuántos elementos de insaturación hay en la molécula siguiente? ¿Cuál es su fórmula molecular?

O
H_2N

70. ¿Cuántos elementos de insaturación hay en la molécula siguiente? ¿Cuál es su fórmula molecular?



71. Empareje cada uno de los siguientes compuestos con las propiedades químicas que se dan a continuación. Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones descritas en (a)-(d).

O | OH | OH, O

(1) **(2)** **(3)**

(a) se oxida fácilmente
(b) decolora el agua de bromo
(c) genera burbujas de gas cuando se trata con Na_2CO_3(aq)
(d) genera burbujas de gas cuando se añade sodio metálico.

72. Empareje cada uno de los siguientes compuestos con las propiedades químicas que se dan a continuación. Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones descritas en (a)-(d).

O, OH | O, OH

(1) **(2)** **(3)**

(a) forma un éster con etanol;
(b) absorbe H_2 en presencia de un catalizador metálico;
(c) neutraliza al NaOH(aq) diluido;
(d) forma un éter cuando se calienta fuertemente con H_2SO_4.

73. Represente todos los isómeros constitucionales que pueda de los éteres cíclicos de fórmula C_4H_6O (sin grupos — OH). Trate de representar al menos seis. (Hay más de seis.)

74. Represente todos los isómeros constitucionales que pueda de los alcoholes cíclicos de fórmula C_4H_6O. Trate de representar al menos cinco. (Hay más de cinco.)

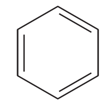
Ejercicios avanzados y de recapitulación

75. Escriba la fórmula desarrollada o semidesarrollada de las siguientes sustancias.
(a) 1,5-ciclooctadieno (intermedio en la producción de resinas).
(b) 3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrieno-1-ol (farnesol, fragancia de los lirios del valle). (*Sugerencia:* el prefijo dodeca significa 12.)
(c) 2,6-dimetil-5-hepten-1-al (utilizado en la preparación de perfumes).

76. Escriba fórmulas desarrolladas para todos los isómeros que aparecen en la Tabla 26.3 y demuestre que las sustancias con estructuras más compactas tienen puntos de ebullición más bajos.

77. Establezca que hay 17 isómeros del $C_6H_{13}Cl$ escribiendo las fórmulas desarrolladas adecuadas. (*Sugerencia: véase* el Ejemplo 26.1.)

78. El símbolo:



se suele utilizar para representar al benceno. También es la fórmula estructural del ciclohexatrieno. ¿Se trata de la misma sustancia? Justifique su respuesta.

79. Utilice el método de semirreacción para ajustar las reacciones redox siguientes.

(a) $C_6H_5NO_2 + Fe + H^+ \longrightarrow C_6H_5NH_3^+ + Fe^{3+} + H_2O$

(b) $C_6H_5CH_2OH + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow C_6H_5CO_2H + Cr^{3+} + H_2O$

(c) $CH_3CH{=}CH_2 + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow CH_3CHOHCH_2OH + MnO_2 + OH^-$

80. Se hizo reaccionar una muestra de 10,6 g de benzaldehído con 5,9 g de $KMnO_4$ en presencia de un exceso de KOH(aq). Después de filtrar el MnO_2(s) y de acidificar la disolución, se obtuvieron 6,1 g de ácido benzoico. ¿Cuál fue el rendimiento porcentual de la reacción? (*Sugerencia:* escriba las semiecuaciones para las semirreacciones de oxidación y reducción.)

81. En la combustión de una muestra de 0,1908 g de un compuesto se obtuvieron 0,2895 g de CO_2 y 0,1192 g de H_2O. La combustión de otra muestra que pesaba 0,1825 g proporcionó 40,2 mL de N_2(g), recogido sobre KOH(aq) al 50% (presión de vapor = 9 mmHg) a 25 °C y 735 mmHg de presión barométrica. La disolución obtenida al disolver 1,082 g del compuesto en 26,00 g de benceno (pf. 5,50 °C; K_f = 5,12 °C m^{-1}) tenía un punto de solidificación de 3,66 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

82. Represente y nombre todos los derivados del benceno que tienen por fórmula **(a)** C_8H_{10}; **(b)** C_9H_{12}.

83. En la monocloración de hidrocarburos, se sustituye un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro. ¿Cuántos derivados monoclorados distintos del 2-metilbutano son posibles?

84. Se sabe que un determinado líquido orgánico incoloro es uno de los siguientes compuestos: 1-butanol, dietil éter, metil propil éter, butiraldehído o ácido propiónico. ¿Puede identificar el compuesto basándose en las siguientes pruebas? En caso negativo, ¿qué otras pruebas llevaría a cabo? (1) Una muestra de 2,50 g disuelta en 100,0 g de agua tiene un punto de solidificación de −0,7 °C. (2) Una disolución acuosa del líquido no modifica el color del papel de tornasol. (3) Cuando se añade $KMnO_4$(aq) en medio básico al líquido y se calienta la mezcla, desaparece el color violeta del MnO_4^-.

85. Escriba las fórmulas desarrolladas de
(a) 2,4-dimetil-1,4-pentadieno;
(b) 2,3-dimetilpentano;
(c) 1,2,4-tribromobenceno;
(d) etanoato de metilo;
(e) butanona.

86. Dé los nombres sistemáticos incluyendo las designaciones estereoquímicas de las siguientes moléculas.

(a) $CH_3—CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)—CH_2—CH(Cl)—CH_3$

(b) $CH_3—CH_2—CH(Cl)—CH(NH_2)—CO_2H$

(c) $CH_3OCH_2CH_3$

(d) $CH_2(Cl)—CH_2—CH_2—NH_2$

(e) $(CH_3)(ClH_2C)C{=}C(CH_3)(Cl)$

87. Escriba las fórmulas desarrolladas de todos los isómeros del C_4H_7Cl. Indique si hay algún enantiómero o diastereóisómero.

88. El compuesto A es un alcohol de fórmula $C_5H_{12}O$ que puede resolverse en enantiómeros.
(a) Represente *tres* estructuras posibles de A.
(b) Al tratar A con Cr_3O/piridina se obtiene el compuesto B que también presenta actividad óptica. ¿Cuáles son las fórmulas desarrolladas de A y B? Represente y nombre los enantiómeros de A y B.

89. El acetato de levometadilo, cuya fórmula se muestra a continuación, se utiliza en el tratamiento de la adicción a narcóticos.

O
H_3C ① O
H_3C ② ③ ④ N CH_3 CH_3 CH_3

(a) Nombre los grupos funcionales del acetato de levometadilo. **(b)** ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono numerados y del átomo de nitrógeno? **(c)** ¿Hay algún átomo de carbono numerado que sea quiral?

90. El tianfenicol, cuya fórmula se muestra a continuación, es un bactericida.

(a) Nombre los grupos funcionales del tianfenicol.
(b) ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono numerados y del átomo de nitrógeno?
(c) ¿Hay algún átomo de carbono numerado que sea quiral?

91. La efedrina, cuya fórmula se muestra a continuación, se utiliza como descongestivo en el tratamiento de los catarros.

(a) Nombre los grupos funcionales de la efedrina. **(b)** ¿Cuál es la hibridación de los átomos de carbono numerados y del átomo de nitrógeno? **(c)** ¿Hay algún átomo de carbono numerado que sea quiral? **(d)** el pH de una disolución de 1 g de efedrina en 200 g de agua es 10,8. ¿Cuál es el pK_b de la efedrina?

92. Para cada una de las siguientes moléculas, determine la hibridación de cada átomo de carbono, el número total de enlaces σ y número total de enlaces π. Indique además qué átomos de carbono con hibridación sp^3, son primarios (1.º), secundarios (2.º) y terciarios (3.º) o cuaternarios (4.º).

(a) **(b)** **(c)**

93. Determine la configuración, *R* o *S*, de cada átomo de carbono quiral en las moléculas siguientes. (Ph representa un grupo fenilo.)

(a) **(b)**

94. Entre todos los éteres de fórmula C_4H_6O, represente las estructuras para: **(a)** dos éteres con dos átomo de carbono con hibridación sp^2 y dos con hibridación sp^3; **(b)** un éter con los cuatro átomos de carbono con hibridación sp^2; **(c)** un éter con dos átomo de carbono con hibridación *sp* y dos con hibridación sp^3.

95. La fórmula del colesterol se muestra a continuación, ¿cuántos átomos quirales hay en la molécula de colesterol? ¿Cuál es la configuración, *R* o *S*, del átomo de carbono unido al grupo —OH? ¿Cuál es la configuración, *E* o *Z*, del doble enlace?

Colesterol

96. Para cada una de las siguientes moléculas, **(a)** represente las dos conformaciones silla y especifique cuál es más estable; **(b)** determine el número de átomos de carbono quirales y para cada uno, determine su configuración, *R* o *S*.

(1) **(2)**

Problema de seminario

97. Los químicos orgánicos utilizan distintos métodos para identificar los grupos funcionales de una molécula. En este capítulo se han mencionado algunas pruebas muy simples para identificar alcanos, alcoholes, ácidos carboxílicos, etc. Estos tests son rápidos y sencillos, pero en estos tiempos, los químicos orgánicos se basan en las técnicas instrumentales. La *espectroscopia infrarroja (IR)* es una técnica instrumental para identificar los grupos funcionales de una molécula. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, sus átomos se ponen a vibrar en sus enlaces con mayor amplitud. En el Capítulo 8 se ha visto que las energías electrónicas de los átomos, y también las vibraciones de los átomos en las moléculas están cuantizadas. Como cada grupo funcional tiene unos determinados agrupamientos de átomos, hay una absorción de infrarrojo característica de cada grupo funcional. Alguna de esas absorciones de infrarrojo características se resumen en la tabla siguiente. Las radiaciones de infrarrojo de las moléculas se identifican por el *número de ondas* de la luz absorbida. El número de ondas es el inverso de la longitud de onda: número de ondas $= 1/\lambda = \nu/c$. (La definición de λ, ν y c se dieron en el Capítulo 8.) Las unidades SI para el número de ondas son

m^{-1}, pero se suelen usar en cm^{-1}. El número de ondas representa el número de ciclos de la onda contenidos en un metro o centímetro a lo largo del haz de luz.

Los datos de la tabla indican que las moléculas que tienen un grupo carbonilo (C═O) absorben luz con número de ondas entre 1680 y 1750 cm^{-1}. Las moléculas que tienen un triple enlace carbono-carbono (C≡C) absorben entre 2100 y 2200 cm^{-1}. Para identificar los grupos funcionales presentes en la molécula se obtiene el *espectro infrarrojo* de la molécula con un instrumento denominado *espectrómetro infrarrojo.* A continuación se muestra un esquema de su funcionamiento.

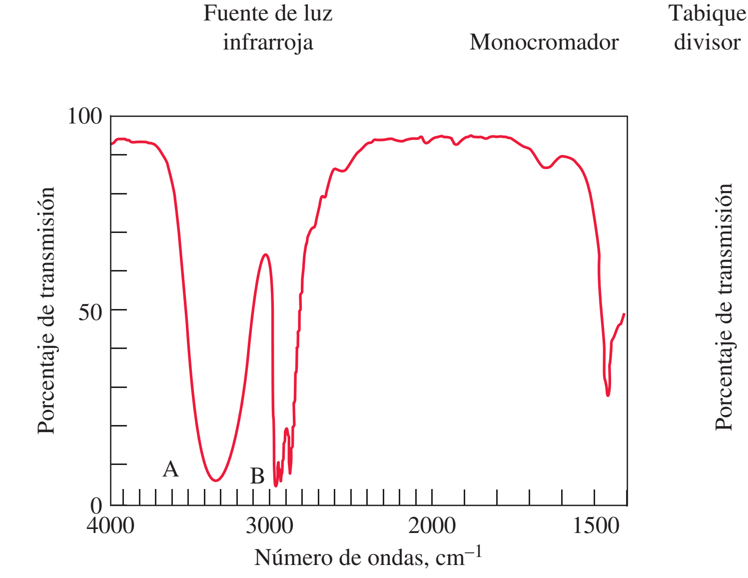
La luz procedente de la lámpara infrarroja se dirige hacia un monocromador, que puede programarse para seleccionar una longitud de onda específica. Después se pasa la luz a través de un divisor que divide la luz en dos haces separados; un haz de referencia y un haz incidente. Si el número de ondas del haz incidente coincide con una de las absorciones características de la molécula, la muestra absorbe la luz, haciendo que las moléculas vibren con mayor energía. Cuando la luz es absorbida por la muestra, la intensidad del haz transmitido es menor que la del haz de referencia. La disminución de la intensidad es registrada por el detector. Variando el número de ondas de la luz que alcanza la muestra y registrando el porcentaje de luz transmitida, se obtiene el espectro infrarrojo (*véanse* los gráficos). Un espectro infrarrojo es un gráfico del porcentaje de luz transmitida (transmitancia) frente al número de ondas. Una transmitancia del cien por cien significa que no se ha absorbido nada de la luz incidente y una transmitancia del 0% significa que se ha absorbido toda la luz incidente.

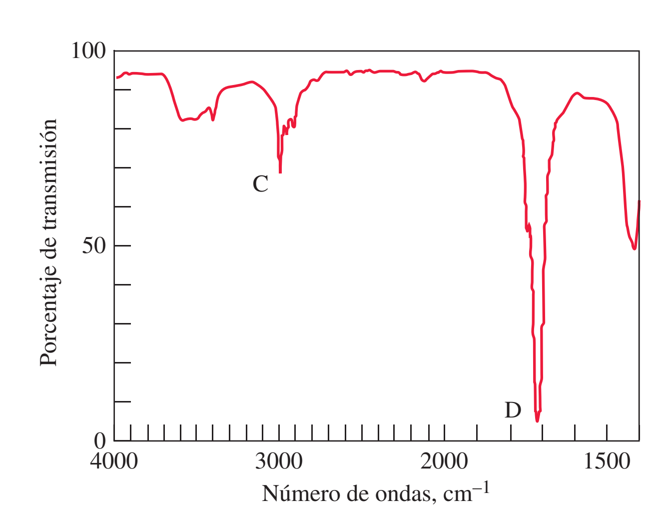
Tipo de enlace	Número de onda, cm^{-1}
Enlaces simples	
—C—H	2850-3300
═C—H	3000-3100
≡C—H	≈3300
N—H	3300-3500
O—H	3200-3600
Dobles enlaces	
C═C	1620-1680
C═N	1500-1650
C═O	1680-1750
Triples enlaces	
C≡C	2100-2200
C≡N	2200-2300

(a) Las absorciones infrarrojas dadas en la tabla están en el intervalo entre 1500 cm^{-1} y 3600 cm^{-1}. Calcule los correspondientes valores de longitud de onda y frecuencias de este intervalo y verifique que estas absorciones corresponden a la región infrarroja del espectro electromagnético (*véase* la Figura 8.3).
(b) Identifique los enlaces responsables de las absorciones A, B, C y D, en los dos espectros infrarrojos mostrados a continuación. Uno de ellos corresponde a la acetona y el otro al 1-propanol, ambos líquidos incoloros. ¿Cuál de los dos espectros corresponde a la acetona?
(c) Un isómero de la acetona presenta una fuerte absorción IR a 1645 cm^{-1} y otra absorción, también fuerte, entre 2860 y 3600 cm^{-1}. El compuesto decolora el agua de bromo, $Br_2(aq)$, y produce burbujas de gas cuando se le añade sodio metálico. ¿Cuál es la estructura de este compuesto?

Espectrómetro de infrarrojos

Fuente de luz infrarroja
Muchas longitudes de onda
Monocromador
Una longitud de onda
Tabique divisor
Haz de referencia
Haz incidente
Muestra
Haz transmitido
Detector





Ejercicios de autoevaluación

98. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos:
(a) *terc-* **(b)** R— **(c)** **(d)** grupo carbonilo **(e)** amina primaria

99. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos : **(a)** alcano y alqueno; **(b)** compuesto alifático y compuesto aromático; **(c)** alcohol y fenol; **(d)** éter y éster; **(e)** amina y amoníaco.

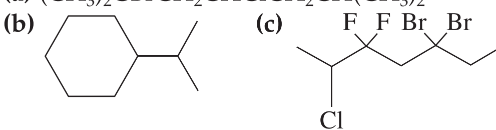
100. Describa las características de cada uno de los siguientes tipos de isómeros: **(a)** constitucional **(b)** estereoisómero; **(c)** cis; **(d)** orto.

101. La fórmula que mejor representa al compuesto isoheptano es **(a)** C_7H_{14}; **(b)** $CH_3(CH_2)_5CH_3$; **(c)** $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$; **(d)** $C_6H_{11}CH_3$.

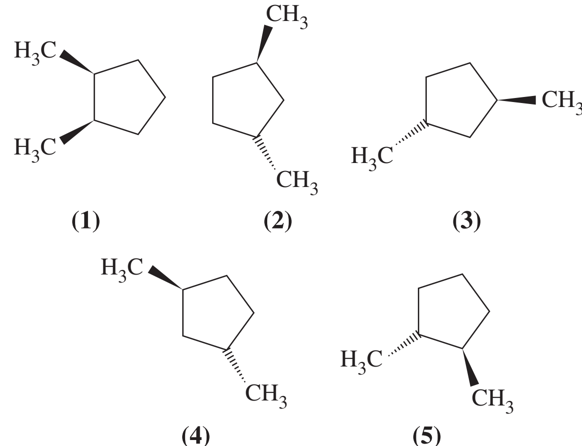
102. El compuesto que tiene la misma relación hidrógeno/carbono que el ciclobutano es **(a)** C_4H_{10}; **(b)** $CH_3CH{=}CHCH_3$; **(c)** $CH_3C{\equiv}CCH_3$; **(d)** C_6H_6.

103. ¿Cuál de los siguientes hidrocarburos tiene tres isómeros? **(a)** C_3H_8; **(b)** C_4H_8; **(c)** C_4H_{10}; **(d)** C_6H_6; **(e)** C_5H_{12}.

104. Nombre las siguientes moléculas:
(a) $(CH_3)_2CBrCH_2CHClCH_2CH(CH_3)_2$
(b) **(c)**



105. Asigne una configuración (*R* o *S*) a los carbonos quirales de cada una de las siguientes moléculas. Después establezca: **(a)** si hay dos estructuras idénticas; **(b)** si hay dos isómeros constitucionales; **(c)** si hay dos diastereómeros; **(d)** si hay un par de enantiómeros.



106. Considere las siguientes parejas de estructuras. En cada caso diga si las estructuras son confórmeros diferentes o isómeros, y en este caso, distinga si son isómeros constitucionales, diastereómeros o enantiómeros.

(a) Cl H, CH_3, CH_3, H F y H F, CH_3, CH_3, H Cl

(b) O y OH

(c) COOH, Br, Br, H, COOH, H y Br, Br, COOH, H, COOH, H

(d) y

107. Dibuje la proyección Newman de la conformación de menor energía del 2-metilhexano cuando se ve la molécula a lo largo del enlace C2—C3.

108. ¿Cuál de los siguientes compuestos debemos oxidar para obtener metil etil cetona? **(a)** 2-propanol; **(b)** 1-butanol; **(c)** 2-butanol; **(d)** alcohol *terc*-butílico.

109. ¿Qué hidrocarburo tiene mayor número de isómeros, C_4H_8 o C_4H_{10}? Justifique su respuesta.

110. Para cada una de las siguientes parejas, indique qué sustancia tiene
(a) el punto de ebullición más alto, C_6H_{12} o C_6H_6;
(b) mayor solubilidad en agua, C_3H_7OH o $C_7H_{15}OH$;
(c) mayor acidez en disolución acuosa, C_6H_5CHO o C_6H_5COOH.

111. Escriba las estructuras de
(a) (*E*)-3-benzil-2,5-dicloro-4-metil-3-hexeno;
(b) 1-etenil-4-nitrobenceno;
(c) *trans*-1-(4-bromofenil)-2-metilciclohexano.

27

Reacciones de los compuestos orgánicos

CONTENIDO

Una rama del árbol tejo del Pacífico (*Taxus brevifolia*), que crece en los bosques a lo largo de la costa del Pacífico en la Columbia Británica y Washington: Las agujas y semillas del tejo del Pacífico son venenosas pero la corteza contiene un compuesto llamado paclitaxel (antiguamente conocido como taxol), una droga eficaz en quimioterapia. Desafortunadamente, la corteza de un tejo del Pacífico de 100 años proporciona unos 3 kilos de corteza y solamente 300 mg de paclitaxel, apenas suficiente para una única dosis. El paclitaxel es una compleja molécula orgánica, cuya estructura fue determinada en 1971. En 1994, dos grupos diferentes de químicos orgánicos, uno dirigido por el Profesor Robert A. Holton de la Universidad del Estado de Florida y el otro dirigido por el Profesor Kyriacos C. Nicolau de la Universidad de California (San Diego), anunciaron independientemente que eran capaces de sintetizar paclitaxel a partir de materiales sencillos.

En el Capítulo 26, nos centramos fundamentalmente en las estructuras de los compuestos orgánicos y vimos que estos compuestos pueden clasificarse en un número relativamente pequeño de familias: alcanos, haloalcanos, alcoholes, alquenos, etc. En este capítulo nos centramos en las reacciones características de algunos de estos compuestos y en los mecanismos que describen cómo se producen estas reacciones. Debido a que se conocen millones de compuestos orgánicos y que están implicados en incontables reacciones posibles, puede parecer sorprendente que las reacciones de los compuestos orgánicos puedan clasificarse en un número relativamente pequeño de mecanismos de reacción. En este capítulo, analizaremos algunos de estos mecanismos.

Posiblemente no se pueda proporcionar una perspectiva completa de las reacciones orgánicas en un solo capítulo. Nos centraremos en los conceptos fundamentales, que no solo nos ayudarán a comprender las reacciones, sino que

también nos servirán en cursos de química orgánica más avanzada. En este capítulo se insistirá en los aspectos moleculares de las reacciones químicas, la aproximación de las moléculas, donde las regiones ricas en electrones se dirigen hacia las regiones pobres en electrones; la ruptura de los enlaces y la formación de enlaces nuevos. Utilizaremos las ideas de los capítulos anteriores sobre las estructuras y propiedades de las moléculas para comprender algunos conceptos importantes sobre las reacciones de los compuestos orgánicos.

Empezamos con una breve revisión de los diferentes tipos de reacciones orgánicas y después estudiaremos estas reacciones en función de las estructuras de las moléculas implicadas, el carácter ácido o básico de los reactivos y las estabilidades relativas de los reactivos, productos e intermedios de reacción. Nos basaremos fundamentalmente en conceptos de capítulos anteriores pero los aplicaremos de forma diferente. En este capítulo utilizaremos mucho más las estructuras de líneas y ángulos, para resaltar los grupos funcionales y el papel predominante que juegan en las reacciones orgánicas.

27.1 Introducción a las reacciones orgánicas

Los compuestos orgánicos sufren una gran variedad de reacciones diferentes, que incluyen reacciones de sustitución, adición, eliminación y transposición. En una **reacción de sustitución**, un átomo, ion o grupo en una molécula es sustituido por otro. A continuación se muestran ejemplos de reacciones de sustitución:

$$CH_3Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + NaCl$$

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \xrightarrow[\Delta]{(CH_3)_2CO} (CH_3)_3COH + HBr$$

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

En cada ecuación se indica encima de la flecha el disolvente utilizado en la reacción. En la primera reacción el átomo de Cl en una molécula de CH_3Cl es sustituido por un grupo —OH. En la segunda reacción, el átomo de Br en una molécula de $(CH_3)_3CBr$ es sustituido por un grupo —OH y en la tercera reacción, un átomo de H en una molécula de C_6H_6 es sustituido por un grupo $—NO_2$. Aunque las tres son reacciones de sustitución, veremos que se producen por mecanismos diferentes.

En una **reacción de adición**, se añade una molécula a otra a través de un doble o triple enlace. A continuación, se muestran dos ejemplos:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} H{-}\underset{Br}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}\underset{Br}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H$$

$$HC{\equiv}CH + HBr \longrightarrow H_2C{=}CHBr$$

En una **reacción de eliminación**, se eliminan átomos o grupos enlazados a átomos adyacentes, en forma de una molécula pequeña. Normalmente, el orden de enlace entre los dos átomos adyacentes aumenta como resultado de la eliminación, como se muestra en los ejemplos siguientes:

$$H{-}\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C{=}CH_2 + H_2O$$

$$H{-}\underset{Br}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}\underset{H}{\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H \longrightarrow H{-}C{\equiv}C{-}H + 2\,HBr$$

La primera de las dos reacciones anteriores ilustra que los alquenos pueden obtenerse a partir de los alcoholes (ROH). La segunda, en la que se eliminan dos moléculas de HBr para formar un alquino, es un ejemplo de doble eliminación.

Cuando un compuesto orgánico sufre una **reacción de transposición** (o una reacción de isomerización), se reorganiza el esqueleto de carbono de la molécula.

$$\text{H(H}_3\text{C)C=C(H)CH}_3 \longrightarrow \text{(H)}_2\text{C=C(CH}_3)_2$$

$$CH_3CH(Br)CH{=}CH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH{=}CHCH_2Br$$

EJEMPLO 27.1 Identificación de tipos de reacciones orgánicas

Determine si cada una de las siguientes reacciones es de sustitución, adición, eliminación o es una reacción de transposición. (En las siguientes ecuaciones, H^+ y Pb son catalizadores.)

(a) $(CH_3)_2CHC(=O)ONa + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_2CHC(=O)OCH_3 + NaBr$

(b) 3-metil-1,5-hexadieno (con H_3C) $\xrightarrow{\Delta}$ 1,5-heptadieno (con CH_3)

(c) $2\,CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{H^+} CH_3OCH_3 + H_2O$

(d) ciclohexanol $\xrightarrow[\Delta]{H^+}$ ciclohexeno + agua

(e) 2-butino + $2\,H_2 \xrightarrow{Pb}$ butano

Planteamiento

En una reacción de sustitución, un átomo o un grupo de átomos son reemplazados por otro átomo o grupo de átomos. En una reacción de adición, se añaden átomos a un doble o triple enlace provocando una reducción en el orden de enlace entre los dos átomos. En una reacción de eliminación, se eliminan los átomos o grupos de átomos unidos a átomos adyacentes provocando un aumento en el orden de enlace entre los dos átomos. Normalmente, una reacción de transposición implica un cambio en la constitución o configuración estereoquímica.

Resolución

(a) Como un átomo de Br en el CH_3Br es sustituido por un grupo $(CH_3)_2CHCOO$, la reacción es una reacción de sustitución.

(b) La reacción solo provoca un cambio en la estructura, constitución, de forma que la reacción es una reacción de transposición.

(c) Cuando escribimos la reacción como $CH_3OH + CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$, vemos que un grupo —OH de una molécula es sustituido por un grupo —CH_3O. La reacción es una reacción de sustitución.

(d) Aquí necesitamos transformar los nombres de los compuestos en fórmulas estructurales.

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{H^+} \text{C}_6\text{H}_{10} + H_2O$$

La reacción implica la eliminación de OH y H de los átomos de carbono adyacentes en el ciclohexanol. Por tanto, la reacción es una reacción de eliminación.

(e) En esta reacción, un alquino se convierte en un alcano. Como hay una reducción en el orden de enlace, sabemos que la reacción es de adición, implicando la adición de átomos de H a un triple enlace. Esta predicción se confirma escribiendo la reacción con fórmulas estructurales:

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Conclusión

Para identificar correctamente el tipo de reacción, con frecuencia ayuda escribir las fórmulas estructurales de todas las moléculas implicadas.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Clasifique las siguientes reacciones como reacciones de sustitución, adición, eliminación o transposición.

(a) benceno $+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$ C_6H_5—Br + HBr

(b) (acetona, O) $\longrightarrow$ (enol, OH)

(c) (acetona, O) $+ CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_3O^+}$ (OH, OCH_2CH_3)

EJEMPLO PRÁCTICO B: Clasifique las siguientes reacciones como reacciones de sustitución, adición, eliminación o transposición.

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + (CH_3)_3O^-K^+ \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + KBr + (CH_3)_3OH$

(b) C_6H_5—$CH_2Cl + N(CH_2CH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5$—$CH_2\overset{+}{N}(CH_2CH_3)_3 + Cl^-$

(c) $CH_3CH_2C{\equiv}C^-Na^+ + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 + NaBr$

27.2 Introducción a las reacciones de sustitución nucleófila

En esta sección, consideramos las características fundamentales de las reacciones de sustitución que implican compuestos en los que el grupo funcional se enlaza a un átomo de carbono con hibridación sp^3. Nos centraremos principalmente en las reacciones de sustitución de los haloalcanos. En un haloalcano el átomo de carbono enlazado al halógeno tiene hibridación sp^3. Con las modificaciones apropiadas, los conceptos aprendidos en esta sección pueden utilizarse para comprender las reacciones de sustitución de otros compuestos.

Un ejemplo de una reacción de sustitución que implica un átomo de carbono con hibridación sp^3 es la sustitución de un átomo de Cl en el clorometano por un grupo hidróxido para dar metanol.

$$CH_3Cl + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Cl^- \qquad \textbf{(27.1)}$$

▲ Las erupciones volcánicas producen cantidades importantes de clorometano, CH_3Cl.

Este tipo de reacción se denomina **reacción de sustitución nucleófila** porque el ion hidróxido es un **nucleófilo**, un reactivo que busca lugares con densidad electrónica baja en una molécula. El nucleófilo es una especie rica en electrones y es la que cede un par de electrones a otra molécula. El átomo de C en el CH_3Cl se considera deficiente en electrones porque, como se discutió en el Capítulo 11, el átomo de Cl atrae densidad electrónica del átomo de C; el átomo de Cl se dice que es electrófilo (que atrae electrones). El **electrófilo**, también conocido como el **sustrato**, es la especie que es atacada por el nucleófilo y acepta un par de electrones. Los electrófilos contienen átomos con deficiencia de electrones. En la reacción (27.1), el ion hidróxido ataca al átomo de C con deficiencia electrónica, desplazando al ion cloruro que se denomina **grupo saliente**.

Los nucleófilos con frecuencia se representan de forma abreviada como Nu y pueden ser neutros o con carga negativa, pero todos los nucleófilos contienen al menos un par de electrones no compartidos. Los nucleófilos son, de hecho, bases de Lewis. La sustitución nucleófila de un haloalcano se describe por una de las dos ecuaciones generales siguientes:

$$\mathrm{Nu}{:}^{-} + -\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+}-\ddot{\underset{..}{X}}{:}^{\delta-} \longrightarrow \mathrm{Nu}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + {:}\ddot{\underset{..}{X}}{:}^{-} \qquad \textbf{(27.2a)}$$

Nucleófilo · Electrófilo (sustrato) · Grupo saliente

$$\mathrm{Nu}{:} + -\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\delta+}-\ddot{\underset{..}{X}}{:}^{\delta-} \longrightarrow \left[\mathrm{Nu}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right]^{+} + {:}\ddot{\underset{..}{X}}{:}^{-} \qquad \textbf{(27.2b)}$$

Nucleófilo · Electrófilo (sustrato)

En una reacción de sustitución nucleófila, se rompe el enlace (en azul) entre el carbono y el grupo saliente y se forma un nuevo enlace (en rojo) utilizando el par solitario del nucleófilo. El par de electrones del enlace que se rompe termina como un par de electrones del grupo saliente. Según la discusión de la química ácido-base de la Sección 27A en la dirección www.masteringchemistry.com, el equilibrio favorece la sustitución si el grupo saliente es una base más débil que el nucleófilo.

Como veremos a continuación, la sustitución nucleófila de los haloalcanos se produce a través de dos mecanismos. Antes de examinar los mecanismos, vamos a considerar algunos ejemplos específicos de reacciones de sustitución nucleófila.

En la siguiente reacción, el ion $CH_3C{\equiv}C^-$ es el nucleófilo y el CH_3CH_2Br es el electrófilo:

$$\mathrm{Na}^{+}\,[\mathrm{CH_3C{\equiv}C{:}}]^{-} + \underset{\beta\ \ \alpha}{\mathrm{CH_3CH_2}}{}^{\delta+}-\ddot{\underset{..}{\mathrm{Br}}}{:}^{\delta-} \longrightarrow \mathrm{CH_3CH_2}-\mathrm{C{\equiv}CCH_3} + {:}\ddot{\underset{..}{\mathrm{Br}}}{:}^{-}$$

► En un haloalcano, el átomo de carbono enlazado al halógeno se denomina carbono alfa (α). Un carbono enlazado a un carbono α se denomina carbono beta (β). Un carbono enlazado a un carbono β se denomina carbono gamma (γ) y así sucesivamente. Este sistema de notación de átomos de carbono es importante cuando se discuten las reacciones.

El carbono α es deficiente en electrones (δ^+) y es el átomo del electrófilo que es atacado por el nucleófilo. Como tanto el nucleófilo como el grupo saliente son bases de Lewis, podemos utilizar los conceptos de ácido-base para establecer que la reacción anterior transcurre como se escribe.

En contraste a este ejemplo, las siguientes reacciones de sustitución no se producen como se escriben porque ambas implican la formación de una base que es más fuerte que el nucleófilo:

$$\mathrm{HO^-} + \mathrm{H_3C{-}H} \not\longrightarrow \mathrm{H_3C{-}OH} + \mathrm{H^-}\ (\mathrm{H^-}\text{ es una base más fuerte que el }\mathrm{OH^-})$$

$$\mathrm{Br^-} + \mathrm{CH_3CH_2{-}OH} \not\longrightarrow \mathrm{CH_3CH_2{-}Br} + \mathrm{OH^-}\ (\mathrm{OH^-}\text{ es una base más fuerte que el }\mathrm{Br^-})$$

Los mecanismos S_N1 y S_N2 de las reacciones de sustitución nucleófila

A partir de 1890, las investigaciones químicas han demostrado la existencia de dos tipos de mecanismos para las reacciones de sustitución nucleófila. La reacción entre el clorometano y el ion hidróxido (27.2) tiene una ecuación de velocidad de primer orden tanto en el electrófilo como en el nucleófilo. Es decir,

$$\text{velocidad} = k[\mathrm{OH^-}][\mathrm{CH_3Cl}]$$

El mecanismo de esta reacción incluye una etapa bimolecular determinante de la velocidad en la que el grupo nucleófilo se acerca al átomo de carbono electrófilo y, simultáneamente, el grupo saliente abandona la molécula. En esta etapa denominada *etapa concertada*, el grupo entrante y el saliente, actúan a la vez, como se muestra en el siguiente esquema:

$$HO{:}^- + CH_3{-}Cl{:} \longrightarrow CH_3{-}OH + {:}Cl{:}^-$$

▲ Sir Robert Robinson (1886-1975) fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1947 por sus contribuciones a la síntesis de productos naturales. También fue reconocido por la introducción del uso de flechas curvas para indicar el movimiento de pares de electrones en las reacciones químicas.

Los conceptos ácido-base se encuentran entre los más importantes en química debido a que todas las reacciones químicas, incluyendo las que implican moléculas orgánicas, pueden caracterizarse de alguna forma como ácido-base. Para el estudio de los conceptos ácido-base enfocados a las reacciones orgánicas, *véase* la Sección 27A, *Ácidos y Bases Orgánicos*, en la página web del Mastering Chemistry (www.masteringchemistry.com)

27.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Cuál es la diferencia entre una base y un nucleófilo?

Hemos visto que una molécula o un ion que tenga un par de electrones solitarios puede actuar como un dador de pares de electrones en una reacción con un protón o un átomo de carbono electrófilo. En ambos casos se forma un nuevo enlace. Cuando se forma el enlace con un protón, el dador de pares de electrones ha reaccionado como una base. Cuando el enlace es con un átomo de carbono, el dador de pares de electrones ha reaccionado como un nucleófilo. Los químicos utilizan el término *basicidad* o *nucleofilia* cuando se refieren a la tendencia de un dador de pares de electrones a actuar como una base o un nucleófilo en una reacción. La **basicidad** es una medida de la tendencia de un dador de pares de electrones a reaccionar con un protón. La **nucleofilia** es una medida de la disponibilidad (o rapidez) con la que un nucleófilo ataca a un átomo de carbono electrófilo. Cuando se compara la basicidad de moléculas o iones se utilizan las constantes de equilibrio (K_b) y por tanto la basicidad es una propiedad de equilibrio (termodinámica). Cuando se compara la nucleofilia de moléculas o iones, se hace en función de las velocidades con las que atacan a un carbono electrófilo y por tanto la nucleofilia es una propiedad cinética.

Lo que puede resultar un poco confuso es que una molécula o ion con un par solitario pueda actuar bien como una base o como un nucleófilo. Por ejemplo, el ion metóxido, CH_3O^-, es a la vez una base fuerte y un buen nucleófilo.

$$CH_3\ddot{O}{:}^- + CH_3\overset{\delta+}{CH_2}{-}\overset{\delta-}{Br}{:} \longrightarrow CH_3O{-}CH_2CH_3 + {:}Br{:}^-$$

Nucleófilo Electrófilo

$$CH_3\ddot{O}{:}^- + \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{O}{-}C(=O){-}CH_3 \longrightarrow CH_3\ddot{O}{-}H + {}^-{:}O{-}C(=O){-}CH_3$$

Base Ácido

Así, es importante comprender no solo factores que afectan a la basicidad sino también aquellos que afectan a la nucleofilia. Los factores que afectan a la basicidad se discuten en la Sección 27A en la dirección www.masteringchemistry.com. Los factores que afectan a la nucleofilia se discuten a continuación en un apartado con este nombre.

EJEMPLO 27.2 Identificación de electrófilos, nucleófilos, grupos salientes, ácidos y bases

Es importante saber distinguir cuando un dador de pares de electrones en una reacción está actuando como una base o como un nucleófilo. Las siguientes reacciones son elementales. Determine en cada caso, si el dador de pares de electrones está actuando como una base de Brønsted-Lowry o como un nucleófilo. Después, identifique el ácido, electrófilo y grupo saliente adecuado. Finalmente, utilice flechas para indicar el movimiento de los electrones.

(a) $CH_3S^- + CH_3CH_2O{-}SO_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3SCH_2CH_3 + {}^-O{-}SO_2{-}CH_3$

(b) $NH_2^- + (CH_3)_2CH{-}CH(Br)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CHCH_3 + NH_3 + Br^-$

(c) $CH_3CH_2{-}Cl + HCOO^- \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}C(=O){-}H + Cl^-$

Planteamiento

Primero, colocamos los pares solitarios en los átomos y después comparamos los reactivos y productos para determinar los enlaces que se forman y los que se rompen. Identificamos el dador de pares de electrones y el aceptor de pares de electrones. Si el dador de pares de electrones (la especie atacante) forma un nuevo enlace con un protón, está actuando como una base de Brønsted-Lowry. Si la especie atacante forma un nuevo enlace con un átomo de carbono, entonces está actuando como un nucleófilo.

Resolución

(a) En la siguiente ecuación, se muestran los reactivos y productos con todos los pares solitarios. Vemos que se forma un nuevo enlace entre el azufre y el carbono, y se rompe un enlace entre el carbono y el oxígeno. El CH_3S^- está actuando como un nucleófilo, el $CH_3CH_2OSO_2CH_3$ es el electrófilo (o sustrato), y el $^-OSO_2CH_3$ es el grupo saliente. Las flechas rojas indican el movimiento de los electrones.

$CH_3S^- + CH_3CH_2{-}O{-}SO_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3S{-}CH_2CH_3 + {}^-O{-}SO_2{-}CH_3$

Nucleófilo | Electrófilo | Grupo saliente

(b) En esta reacción, el NH_2^- reacciona para formar NH_3. Como las fórmulas químicas de estas especies difieren en un único protón, sabemos que el NH_3 y el NH_2^- son un par conjugado ácido-base. El NH_2^- está actuando como una base de Brønsted-Lowry y el $(CH_3)_2CHCHBrCH_3$ está actuando como un ácido.

$NH_2^- + (CH_3)_2CH{-}CH(Br)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CHCH_3 + NH_3 + Br^-$

Base | Ácido

(c) En la siguiente ecuación vemos que se forma un nuevo enlace carbono-oxígeno y se rompe un enlace carbono-cloro. La molécula HCOOH está actuando como un nucleófilo, el CH_3CH_2Cl es el electrófilo y el Cl^- es el grupo saliente.

$$CH_3CH_2{-}Cl + H{-}C({=}O){-}O^- \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}C({=}O){-}H + Cl^-$$

Electrófilo Nucleófilo Grupo saliente

Conclusión

Podemos asegurar si son o no factibles las reacciones de sustitución en este ejemplo. En **(a)** predecimos que $^-OSO_2CH_3$ es una base más débil (más estable) que CH_3S^- porque la carga negativa en $^-OSO_2CH_3$ está muy deslocalizada; está compartida por igual por tres átomos de oxígeno electronegativos. Así, el equilibrio favorece los productos y predecimos que la sustitución se producirá con rendimiento significativo. Para **(b)**, debemos comparar las estabilidades de las bases $HCOO^-$ y Cl^-. El ácido conjugado del $HCOO^-$ es HCOOH, un ácido débil, y así $HCOO^-$ es una base débil. El Cl^- es una base extremadamente débil ($pK_b \approx 21$). Como la base más débil aparece al lado derecho de la ecuación, esperamos que la reacción **(c)** se produzca como está escrita.

EJEMPLO PRÁCTICO A: En cada una de las siguientes reacciones, determine si el dador de pares de electrones está actuando como una base de Brønsted-Lowry o como un nucleófilo. Identifique el ácido, electrófilo y el grupo saliente adecuado y utilice flechas para indicar el movimiento de los electrones.

(a) $CH_3I + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaI$

(b) $NaOH + CH_3CH_2CH_2CO_2H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CO_2Na + H_2O$

EJEMPLO PRÁCTICO B: En cada una de las siguientes reacciones, determine si el dador de pares de electrones está actuando como una base de Brønsted-Lowry o como un nucleófilo. Identifique el ácido, electrófilo y el grupo saliente adecuado y utilice flechas para indicar el movimiento de los electrones.

(a) $NH_2Na + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2ONa + NH_3$

(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br + CH_3SNa \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2SCH_3 + NaBr$

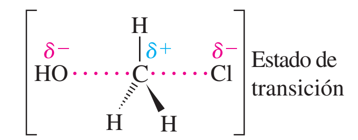
La pareja de flechas curvadas en el comienzo de este apartado resume la visualización del flujo de electrones al formarse y romperse los enlaces. Así, la flecha parte de un centro rico en electrones (en este caso los electrones del grupo hidroxilo) y se dirige a una región deficiente en electrones (el átomo de C del enlace polar carbono-cloro).

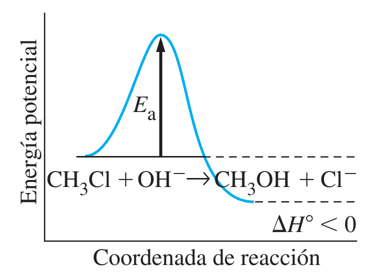
Este mecanismo se designa como **S_N2**, donde S significa sustitución, N indica nucleófila y 2 indica que la etapa determinante de la velocidad es una etapa bimolecular. La Figura 27.1 muestra el perfil de la reacción S_N2 en la que el estado de transición está formado por el ion HO^- y el clorometano. El hidróxido ataca en el lado opuesto del átomo de Cl y el enlace C—Cl empieza a romperse, porque simultáneamente, comienza a formarse el enlace C—O, produciéndose el estado de transición mostrado. En el mecanismo S_N2, el nucleófilo cede un par de electrones al electrófilo formándose un enlace covalente.

RECUERDE

que el electrófilo acepta el par de electrones. Por tanto, el nucleófilo actúa como una base de Lewis y el electrófilo como un ácido de Lewis.

¿Existen datos experimentales que apoyen este mecanismo y el estado de transición postulado? En primer lugar, la ecuación de velocidad sugiere una etapa bimolecular; en segundo lugar, Paul Walden hizo una observación en 1893 que confirmó la formación de un estado de transición como el mostrado en la Figura 27.2. Walden descubrió que si el átomo de C unido al halógeno era estereogénico o quiral, la configuración del carbono quiral se invertía, es decir, la estructura molecular se invertía formándose un enantiómero de configuración opuesta. Así, cuando se produce la sustitución nucleófila del (*S*)-2-yodobutano por un grupo hidróxido, se forma el compuesto (*R*)-2-butanol (Figura 27.2). Se considera que esta *inversión de configuración* es la confirmación del mecanismo bimolecular propuesto y del estado de transición pentacoordinado.





▲ FIGURA 27.1
Perfil de reacción de una reacción S_N2
Los enlaces que se forman y se rompen en el estado de transición se muestran mediante líneas de puntos.

Reactivos — Estado de transición — Productos

▲ FIGURA 27.2
Inversión de la configuración en un mecanismo S_N2

El otro mecanismo de sustitución nucleófila en los haloalcanos tiene una ecuación de velocidad que solo es de primer orden en la concentración del haloalcano. La reacción entre el 2-bromo-2-metilpropano y agua, en la que el H_2O actúa como nucleófilo,

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + HBr$$

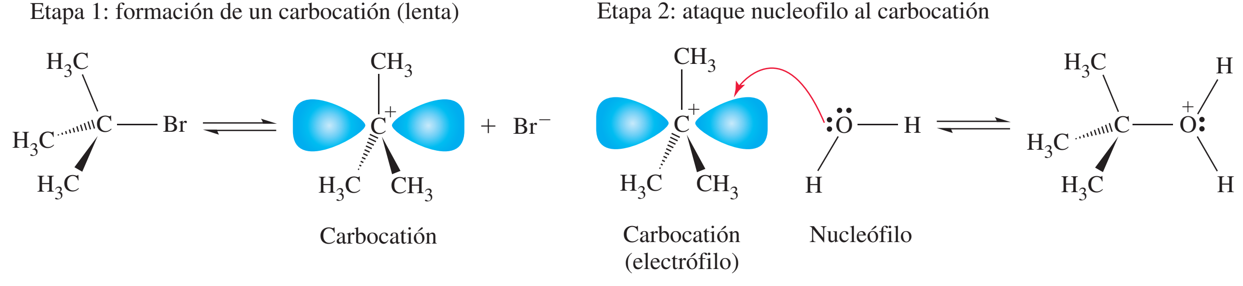
la ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[(CH_3)_3CBr]$$

Esta ecuación indica que la etapa determinante de la velocidad es unimolecular. El mecanismo de esta reacción se muestra en la Figura 27.3. La primera etapa es una etapa unimolecular lenta en la que el haloalcano se ioniza para formar un ion bromuro y un *carbocatión*. El carbocatión, tiene una geometría plana y el átomo de carbono cargado positivamente tiene hibridación sp^2. En la segunda etapa, el carbocatión reacciona inmediatamente con el nucleófilo, en este caso una molécula de agua produciendo el ácido conjugado de un alcohol (un alcohol protonado). El alcohol protonado se disocia inmediatamente en presencia de exceso de agua, formando el alcohol neutro y un ion hidronio.

Este mecanismo se denomina **S_N1**. De nuevo S significa sustitución y N nucleófila y, en este caso, el 1 indica que la etapa determinante de la velocidad es una etapa unimolecular. La Figura 27.4 muestra el perfil de la reacción para una reacción S_N1 y los tres estados de transición y dos intermedios implicados.

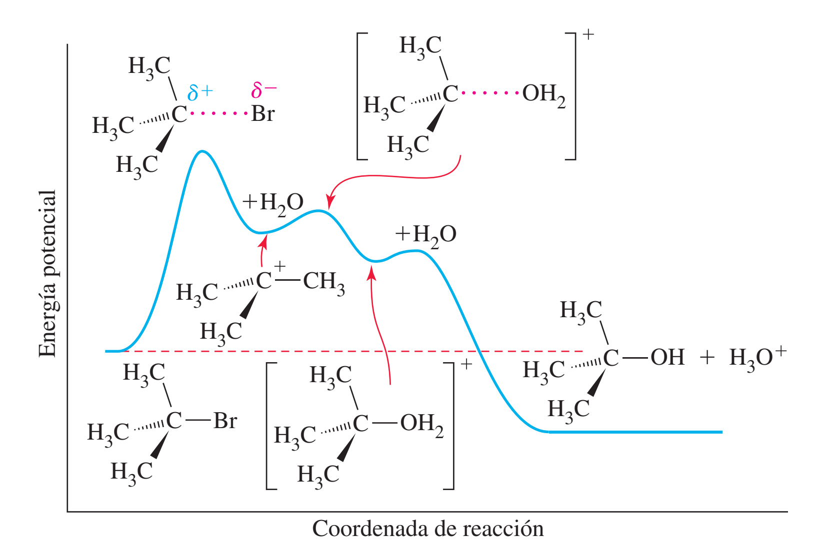
¿Existe alguna prueba de la existencia del carbocatión plano, aparte de la ecuación de velocidad? También ahora se puede utilizar un haloalcano quiral e investigar la quiralidad del producto. Cuando reacciona con agua uno de los enantiómeros del 3-bromo-3-metilhexano,



Etapa 3: pérdida de un protón (rápida)

Ácido — Base

▲ FIGURA 27.3
El mecanismo S_N1
La primera etapa es la formación de un carbocatión. Es lenta y determina la velocidad. En la segunda etapa, el dador del par de electrones actúa como un nucleófilo y ataca al átomo de carbono electrófilo del carbocatión, formando un enlace σ.



◀ FIGURA 27.4
Perfil de reacción para la reacción entre el bromuro de *t*-butilo y agua
El carbocatión formado en la etapa determinante de la velocidad es plano. El átomo de C central del carbocatión intermedio tiene hibridación sp^2. El orbital *p* restante se utiliza para formar el nuevo enlace químico. Posteriormente el átomo de C central del ion 2, 2-dimetiletiloxonio (segundo intermedio) pasa a una hibridación sp^3.

el producto es una mezcla racémica de los enantiómeros del 3-metil-3-hexanol. El carbocatión intermedio formado en la etapa determinante de la velocidad es plano. La molécula de agua (nucleófilo) puede formar un nuevo enlace sobre cualquiera de las dos caras del carbocatión intermedio. Esto conduce a una mezcla de los enantiómeros producto (Figura 27.5). La formación de una mezcla racémica proporciona la confirmación de la etapa unimolecular determinante de la velocidad en el mecanismo S_N1.

¿Cuándo se tiene un mecanismo S_N1 y cuando S_N2? Para contestar a esta pregunta es necesario examinar brevemente los estudios cinéticos realizados por Christopher Ingold y Edward Hughes en 1937. La determinación de la velocidad de reacción en distintos conjuntos de condiciones experimentales puede proporcionar datos acerca de los mecanismos de la reacción. Por ejemplo, considere la velocidad de la siguiente reacción de segundo orden entre un bromoalcano y el nucleófilo Cl^-:

$$R{-}Br + Cl^- \xrightarrow{S_N2} R{-}Cl + Br^-$$

Desde un punto de vista termodinámico, la sustitución del Br^- por el Cl^- es favorable porque el Br^- es una base más débil que el ion Cl^-. La velocidad de reacción muestra una dependencia muy grande del grado de ramificación del carbono α.

◀ Los haloalcanos pueden clasificarse del mismo modo que los alcoholes, en primarios, secundarios y terciarios. Así, el 2-bromopropano es un haloalcano secundario.

	CH_3Br >	CH_3CH_2Br >	$CH_3CH_2CH_2Br$ >	$CH_3CH(CH_3)Br$ >	$CH_3C(CH_3)_2Br$
Velocidad relativa (para S_N2)	1200	40	16	1	Demasiado lenta para medirla

En el mecanismo S_N2 el nucleófilo ataca el centro electrófilo en el lado *opuesto* al grupo saliente, este ataque se suele denominar *ataque posterior*. Como el nucleó-

$H_3CH_2CH_2C(H_3C)(H_3CH_2C)C{-}Br \longrightarrow$ C aquiral plano $\xrightarrow{H_2O,\ -HBr}$ *R*-3-metil-3-hexanol + *S*-3-metil-3-hexanol

C aquiral plano

R-3-metil-3-hexanol

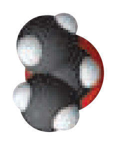
S-3-metil-3-hexanol

◀ FIGURA 27.5
Formación de una mezcla racémica en una reacción S_N1

Bromometano

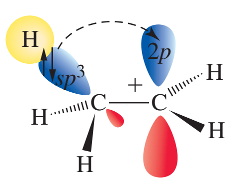
Bromoetano

1-metilbromoetano



1,1-dimetilbromoetano

▲ FIGURA 27.6
Modelos compactos del bromometano, bromoetano, 1-metilbromoetano y 1,1-dimetilbromoetano
Los modelos se ofrecen desde el punto de vista de un nucleófilo que ataca al carbono α desde la parte posterior. Al aumentar el número de grupos metilo unidos al carbono α, disminuye el acceso a la carga parcial positiva sobre el carbono α.



▲ FIGURA 27.7
Estabilización de un carbocatión por hiperconjugación
El carbocatión se estabiliza por la donación de densidad electrónica desde un enlace C—H a un orbital 2*p* vacío del átomo de carbono cargado positivamente.

filo ataca la parte posterior del carbono α, los sustituyentes voluminosos enlazados al carbono α harán que sea más difícil para el nucleófilo acceder a la parte posterior. La obstrucción de la interacción entre el nucleófilo con un átomo de carbono electrófilo es un ejemplo de impedimento estérico. El ataque por la parte posterior del bromometano es más rápida porque hay muy poco impedimento estérico (*véase* la Figura 27.6). Sin embargo, la parte posterior del 1,1-dimetilbromoetano está casi completamente bloqueada para el ataque nucleófilo y por tanto este compuesto no sufre una reacción S_N2; en su lugar, la sustitución nucleófila se produce por un mecanismo S_N1.

¿Qué efecto tiene la sustitución alquílica sobre la velocidad de una reacción S_N1? Cuando se comparan las reacciones de una serie de bromoalcanos con agua, se observa un orden muy diferente de reactividad:

$$R{-}Br + H_2O \longrightarrow R{-}OH + HBr$$

$$\text{Reactividad } S_N1\text{:}\quad CH_3Br < CH_3CH_2Br < (CH_3)_2CHBr < (CH_3)_3CBr$$

$$\text{Carbono } \alpha\text{:}\quad \text{metilo} \qquad \text{primario} \qquad \text{secundario} \qquad \text{terciario}$$

El orden de reactividad, que es el opuesto al observado para la reacción S_N2, sigue el orden de la estabilidad del carbocatión. La reactividad está relacionada con la estabilidad del carbocatión porque la etapa determinante de la velocidad en la reacción S_N1 es la formación del carbocatión (Figura 27.4). El orden de estabilidad del carbocatión es el siguiente:

$$\text{Estabilidad relativa:}\quad CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ < (CH_3)_3C^+$$

$$\text{Menos estable} \qquad\qquad\qquad \text{Más estable}$$

Por tanto, los reactivos o condiciones de reacción que favorecen la formación de un carbocatión aumentarán la velocidad de reacción S_N1.

Sin embargo, es importante resaltar que los carbocationes no son especialmente estables, al menos no en el sentido habitual. Los carbocationes son intermedios reactivos con tiempos de vida media más cortos. Un carbocatión terciario, como el $(CH_3)_3C^+$ tiene un tiempo de vida media de 10^{-10} s en agua, mientras que un carbocatión secundario como el $(CH_3)_2CH^+$, tiene un tiempo de aproximadamente 10^{-12} s en agua. ¿Cuál es la explicación de las estabilidades relativas de los carbocationes metilo, primario, secundario y terciario? Los grupos alquilo estabilizan los carbocationes actuando como dadores de electrones. Sin embargo, la explicación de cómo estabilizan los grupos alquilo un carbocatión es un tema de debate. Una posible explicación se basa en el concepto de *hiperconjugación* que se ilustra en la Figura 27.7 para el $CH_3CH_2^+$, un carbocatión primario. El carbono positivo tiene hibridación sp^2. Alrededor del carbono cargado positivamente hay una ordenación trigonal plana de átomos y un orbital 2*p* vacío perpendicular al plano de la hibridación. El átomo de carbono adyacente tiene hibridación sp^3 y forma un enlace σ con un átomo de hidrógeno. El enlace C—H puede ceder densidad electrónica al orbital 2*p* vacío como indica la flecha discontinua de la Figura 27.7. Si se encuentran presentes más grupos alquilo en un carbocatión, habrá más interacciones de este tipo y el resultado es una mayor estabilización. Por tanto, los carbocationes terciarios son más estables que los secundarios, que a su vez son más estables que los primarios. Como en un carbocatión metilo no hay presentes grupos alquilo, los carbocationes metilo son los menos estables; de hecho, se supone que nunca se forman.

También se utilizan otras explicaciones para la estabilización de los carbocationes por los grupos alquilo. Sin embargo todas las explicaciones tienen algo en común: la donación de densidad electrónica desde los orbitales llenos que están alineados (o parcialmente alineados) con el orbital 2*p* vacío del átomo de carbono cargado positivamente del carbocatión. Independientemente de la explicación, los grupos alquilo ayudan a estabilizar los carbocationes. Por tanto, cuanto mayor es el número de grupos alquilo enlazados al carbon α, la estabilidad del carbocatión también es mayor así como la velocidad de reacción S_N1.

EJEMPLO 27.3 Reconocimiento de las reacciones S_N2 y S_N1 y predicción de los productos.

Considere la siguiente combinación de reactivos. En cada caso, prediga si se producirá una reacción de sustitución. Si es así, identifique los productos y sugiera un posible mecanismo.

(a) $CN^- + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow$

(b) $Br^- + CH_3CH_2OH \longrightarrow$

(c) $CH_3OH + (CH_3)_3CCl$ (en metanol) $\longrightarrow$

Planteamiento

Para decidir si se producirá una reacción de este tipo, primero identificamos el electrófilo, el nucleófilo y el grupo saliente. Recuerde que el orden de reactividad para el mecanismo S_N2 es metilo > primario > secundario > terciario y que el orden es el opuesto al S_N1.

Resolución

(a) El nucleófilo es el ion CN^-, el electrófilo es el cloropropano y el grupo saliente es el ion Cl^-. El CN^- es una base mucho más fuerte que el ion Cl^-, y por tanto la constante de equilibrio de la reacción tiene un valor grande. El cloropropano es un haloalcano primario, de modo que el mecanismo es S_N2 y el producto será 1-cianopropano, $CH_3CH_2CH_2CN$.

(b) El nucleófilo es el ion Br^-, el electrófilo es el etanol y el posible grupo saliente es el ion OH^-. El ion OH^- es una base mucho más fuerte que el ion Br^-, por tanto, la constante de equilibrio de la reacción es mucho *menor* que uno. No cabe esperar reacción.

(c) El nucleófilo es la molécula CH_3OH, el electrófilo es el cloruro de *t*-butilo y el grupo saliente es el ion Cl^-. En este caso es necesario conocer la basicidad relativa del CH_3OH y el Cl^- para decidir en que sentido se producirá la reacción. Suponiendo que las basicidades del metanol y el ion cloruro sean similares (a ninguno de ellos le gusta aceptar protones), cabe esperar que se establezca un equilibrio. Sin embargo, como el metanol está en exceso (el metanol es el disolvente) el equilibrio se desplaza hacia el producto (principio de Le Châtelier). El producto es el alcohol *terc*-butil metil éter $(CH_3)_3COCH_3$, y el mecanismo probable es el S_N1, puesto que el electrófilo es un haloalcano terciario.

Conclusión

En la Sección 27.3 veremos que en algunas de estas reacciones, son posibles otros productos, no solo productos de sustitución.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga si tendrán lugar las siguientes reacciones e indique el posible mecanismo.

(a) $CH_3CC^- + CH_3Br \longrightarrow$

(b) $Cl^- + CH_3CH_2CN \longrightarrow$

(c) $CH_3NH_2 + (CH_3)_3CCl \longrightarrow$

EJEMPLO PRÁCTICO B: A partir de la siguiente información, identifique y escriba las ecuaciones químicas del mecanismo de la reacción.

(a) La siguiente reacción se lleva a cabo en acetona (propanona).

Cl H + CN^- $\longrightarrow$ H CN

(b) Una muestra que contiene solo un enantiómero (*R* o *S*) de un compuesto óptimamente activo se dice que es *ópticamente puro*. Se disuelve en metanol una muestra ópticamente pura de 2-yodobutano. La disolución de *sec*-butil metil éter resultante es ópticamente inactiva.

Efectos del disolvente en las reacciones S_N1 y S_N2

El nucleófilo en una reacción de sustitución normalmente es un ion con carga negativa o una molécula polar. Por tanto, para disolver los materiales de partida, generalmente tenemos que utilizar disolventes polares. (Recuerde en el Capítulo 13 que semejante disuelve a semejante.)

Disolventes polares apróticos

Propanona (acetona)

Dietil éter

Dimetilsulfóxido (DMSO)

Dimetoxietano (DME)

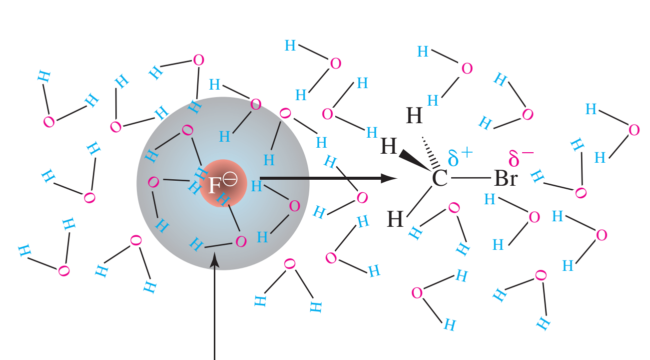
Dimetilformamida (DMF)

Dimetilacetamida (DMA)

Sin embargo, la naturaleza del disolvente, en particular la forma en que las moléculas del disolvente interaccionan con el nucleófilo, juega un papel crítico en la determinación de si una reacción seguirá un mecanismo S_N1 o S_N2. Para comprender los efectos del disolvente, es útil diferenciar entre disolventes próticos y apróticos. Los **disolventes próticos** son disolventes cuyas moléculas tienen átomos de hidrógeno enlazados a átomos electronegativos, como el oxígeno y nitrógeno. El agua, metanol, etanol, ácido etanoico (ácido acético) y metilamina son ejemplos de disolventes *polares* próticos. (Estas moléculas no solo tienen átomos de H enlazados a O o N sino que además, son polares). Los **disolventes apróticos** son disolventes cuyas moléculas no tienen un átomo de H enlazado a un elemento electronegativo. Los disolventes apróticos pueden ser polares o no polares, dependiendo de si las moléculas del disolvente son polares o no polares. En el margen se muestran algunos ejemplos de disolventes polares apróticos. Otro ejemplo, no mostrado, es la triamida de hexametilfosfórico (HMPT), $[(CH_3)_2N]_3P{=}O$. Ejemplos de disolventes apróticos no polares son el hexano y el benceno.

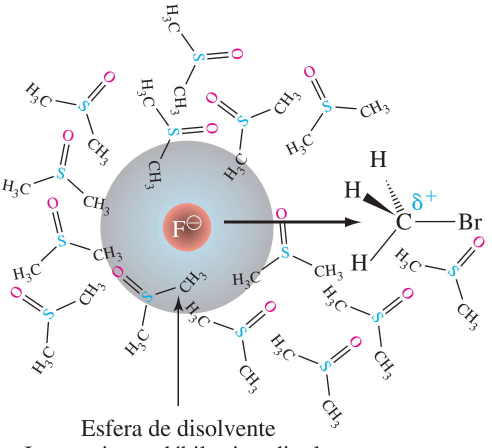
¿Qué tipo de disolvente favorece el mecanismo S_N1? La etapa determinante de la velocidad en una reacción S_N1 es la formación de un carbocatión y un anión. Si el disolvente no estabiliza los iones formados en esta etapa, no se producirá una reacción S_N1. Los disolventes próticos muy polares como el agua y el metanol, favorecen las reacciones S_N1 porque las moléculas de estos disolventes estabilizan tanto el carbocatión como el anión de la misma forma que las moléculas de agua estabilizan los iones de una sal cuando se disuelve una sal en agua. (*Véase* la Figura 13.6.) Las moléculas de un disolvente prótico polar estabilizan los carbocationes mediante la donación de pares solitarios de los átomos de oxígeno o nitrógeno y estos estabilizan los aniones mediante la formación de enlaces de hidrógeno.

¿Qué tipo de disolvente favorece una reacción S_N2? Los disolventes apróticos polares funcionan mejor para las reacciones S_N2. El mecanismo S_N2 es una reacción concertada en la que el nucleófilo ataca un electrófilo. La reactividad del nucleófilo disminuirá si las moléculas de disolvente son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el nucleófilo. Cuando las moléculas de disolvente forman enlaces de hidrógeno con el nucleófilo, cada nucleófilo está rodeado por una capa de moléculas de disolvente que impide la reacción entre el nucleófilo y el electrófilo (Figura 27.8). La formación de enlaces de hidrógeno se evita utilizando disolventes apróticos y por tanto, para favorecer las reacciones S_N2 se utilizan disolventes apróticos.



Esfera de disolvente
Interacciones fuertes ion-dipolo

(a)



Esfera de disolvente
Interacciones débiles ion-dipolo

(b)

▲ FIGURA 27.8
Interacciones nucleófilo-disolvente y su efecto sobre la nucleofilia
(a) Si las interacciones ion-dipolo son fuertes, la nucleofilia disminuye. El nucleófilo se encuentra fuertemente solvatado por las moléculas del disolvente lo que dificulta el ataque al carbono electrófilo. **(b)** Si las interacciones ion-dipolo son débiles, el nucleófilo no se encuentra fuertemente solvatado y está menos impedido por las moléculas del disolvente.

27.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Son próticos o apróticos los siguientes disolventes? Acetonitrilo, CH_3CN; amoniaco, NH_3; trimetilamina, $(CH_3)_3N$; formamida, $HCONH_2$; acetona, CH_3COCH_3.

Factores que afectan a la nucleofilia

La nucleofilia es una medida de la facilidad (rapidez) con la que un nucleófilo ataca a un átomo de carbono electrófilo que contiene un grupo saliente. Pero ¿qué hace un buen nucleófilo? Se puede pensar que hay una relación sencilla entre nucleofilia y basicidad porque ambos implican la donación de un par de electrones a un electrófilo. No existe una relación sencilla porque, como se apuntó en el apartado Está preguntándose 27.1, la nucleofilia y la basicidad tienen propiedades fundamentalmente diferentes. La nucleofilia es una propiedad cinética (relacionada con la velocidad de reacción) y la basicidad es una propiedad termodinámica (relacionada con la estabilidad termodinámica de una base). Muchos textos relacionan las tendencias en la nucleofilia con las tendencias en la basicidad. Es verdad que existen estas correlaciones pero tienen poco sentido sin la comprensión de las razones subyacentes. Las correlaciones existen porque la explicación de las tendencias en la nucleofilia está basada en parte, en factores que utilizamos para explicar las tendencias en la basicidad. Por ejemplo, tanto la basicidad como la nucleofilia dependen de la electronegatividad, el tamaño y la hibridación del átomo que lleva el par solitario; la deslocalización de la carga y el efecto de los grupos dadores o aceptores de electrones. Sin embargo, las tendencias en la nucleofilia también dependen de otros factores como las interacciones entre las moléculas del nucleófilo y el disolvente, efectos estéricos y la naturaleza del electrófilo. Por tanto las tendencias en la nucleofilia no siempre coinciden con las de la basicidad.

Vamos a considerar algunos principios que se pueden utilizar para comprender las tendencias en la nucleofilia. Cuando se aplican estos principios, el punto de referencia es el átomo nucleófilo que posee el par solitario que se utiliza para formar un enlace con el electrófilo. Con estos principios, veremos las similitudes con las explicaciones dadas anteriormente (Sección 27A en www.masteringchemistry.com) pero es importante que tomemos nota de las diferencias.

1. En igualdad de condiciones, un nucleófilo con carga negativa reaccionará más rápidamente que un nucleófilo sin carga. Por ejemplo, el HO^- es un nucleófilo más fuerte que el H_2O, y el CH_3O^- es más fuerte que el CH_3OH. Un átomo con carga negativa es atraído con más fuerza hacia un centro electrófilo que un átomo sin carga o con una carga negativa parcial.
2. Cuando se comparan moléculas o iones en los que los átomos nucleófilos corresponden a la *misma fila de la tabla periódica*, la electronegatividad del átomo nucleófilo es un factor importante porque afecta a la disponibilidad del par solitario para enlazarse al átomo electrófilo. En los siguientes aniones, los átomos nucleófilos son del segundo período.

Electronegatividad creciente del átomo nucleófilo →

$$H_3C^- > H_2N^- > HO^- > F^-$$

← Nucleofilia creciente

El F^- no es tan buen nucleófilo como el H_3C^- porque el F es más electronegativo que el C y por tanto un par solitario sobre el F^- está menos disponible para el enlace que el par solitario sobre el H_3C^-.

A veces es posible predecir el efecto de otros factores como la deslocalización de la carga o la presencia de grupos dadores o aceptores de electrones. Considere, por ejemplo, la siguiente serie de nucleófilos, en orden creciente de nucleofilia (de más fuerte al más débil).

Todos los átomos nucleófilos en estos iones son del segundo período.

$$H_2N^- > CH_3O^- > HO^- > HCOO^-$$

← Nucleofilia creciente

El H_2N^- es el nucleófilo más fuerte porque el N es menos electronegativo que el O y por tanto el par solitario del N está más disponible para formar enlace que el par solitario del O. El CH_3O^- es un nucleófilo más fuerte que el HO^- porque en disolución, el grupo CH_3 es un dador de electrones y esto ayuda a que los pares solitarios del O sean menos estables y más reactivos. El $HCOO^-$ es un electrófilo más débil que el HO^- porque la carga negativa está deslocalizada (compartida por igual por ambos oxígenos) y por tanto el $HCOO^-$ será menos reactivo que el HO^-.

3. Los nucleófilos con carga negativa son más reactivos en disolventes apróticos polares que en disolventes próticos polares. En un disolvente prótico polar los aniones están más solvatados y por tanto son menos reactivos (Figura 27.8).

   No puede exagerarse la importancia del efecto del disolvente sobre la nucleofilia. En algunos casos, la tendencia en la reactividad de una serie de nucleófilos puede ser la inversa completamente al cambiar el disolvente.

Disolvente prótico: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

Disolvente aprótico: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

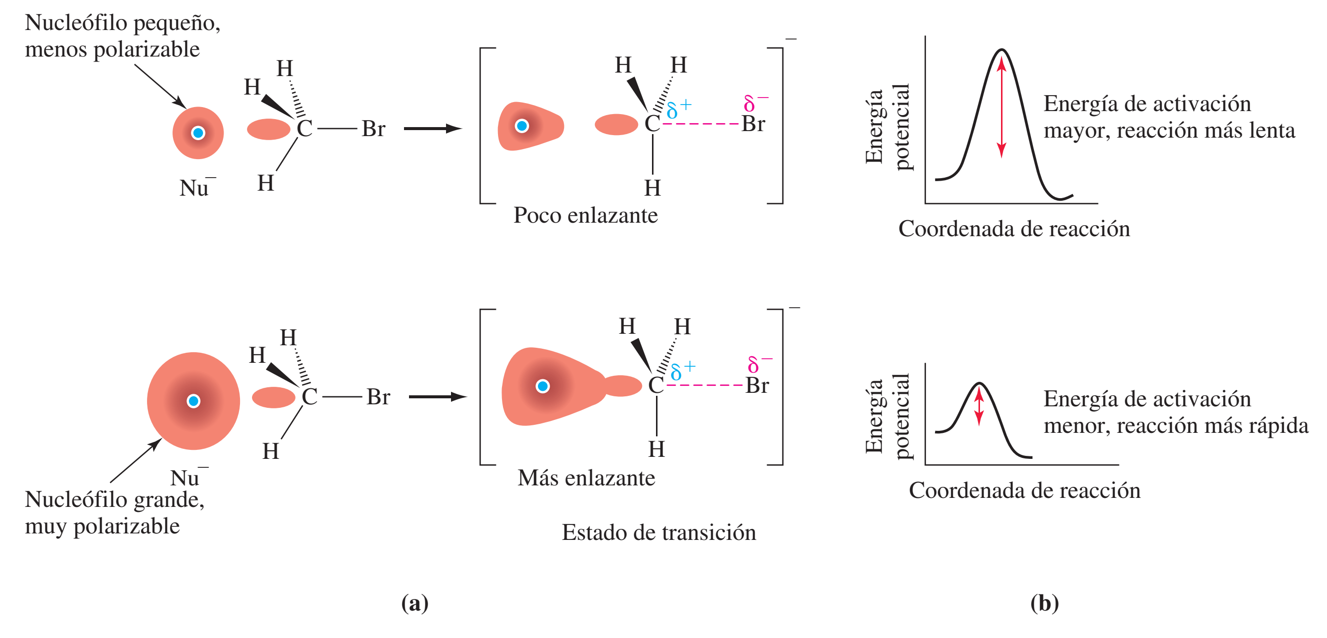
← Nucleofilia creciente

4. Cuando se comparan los nucleófilos en los que los átomos nucleófilos son del *mismo grupo*, la nucleofilia *normalmente* aumenta con el tamaño (y por tanto con la polarizabilidad), del átomo nucleófilo. Cuanto mayor y más polarizable sea el átomo nucleófilo, más fácilmente se distorsiona la nube de carga del nucleófilo hacia el átomo de carbono electrófilo. Esta distorsión de la nube de carga ayuda a disminuir la energía del estado de transición y aumenta la velocidad de reacción. (*Véase* la Figura 27.9.)

5. Los grupos voluminosos adyacentes al átomo nucleófilo reducen la reactividad de un nucleófilo porque estos grupos impiden la aproximación del nucleófilo hacia el átomo electrófilo. Por ejemplo, considere las reactividades relativas de los iones metóxido y *terc*-butóxido:

$$CH_3O^- + CH_3Br \longrightarrow H_3C{-}O{-}CH_3 + Br^- \quad \text{Rápido}$$

$$(CH_3)_3CO^- + CH_3Br \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O{-}CH_3 + Br^- \quad \text{Lento}$$



▲ FIGURA 27.9
El efecto de la polarizabilidad del nucleófilo en una reacción S_N2
Para simplificar, el nucleófilo se ha representado con una distribución de carga esférica. **(a)** La formación del estado de transición por el mecanismo S_N2 implica la transferencia de densidad electrónica desde el nucleófilo hasta un orbital vacío localizado sobre el C. Para el nucleófilo mayor y más polarizable, la transferencia de densidad electrónica tiene lugar más rápidamente (a distancias mayores) y el estado de transición resultante es de menor energía, como se muestra en **(b)**. Puesto que la velocidad de reacción aumenta al disminuir la energía de activación, el nucleófilo más polarizable reacciona más rápidamente. Tenga en cuenta que las interacciones disolvente-nucleófilo (no mostradas) también afectan a la capacidad del nucleófilo para unirse con el átomo de carbono electrófilo.

Como se indica mediante los modelos compactos de los iones $(CH_3)_3CO^-$ y CH_3O^- el átomo de oxígeno nucleófilo del $(CH_3)_3CO^-$ no puede aproximarse mucho al átomo de carbono electrófilo del CH_3Br pero el átomo de O del CH_3CO^- sí. Como consecuencia, el $(CH_3)_3CO^-$ es un nucleófilo más débil que el CH_3O^-.

En la Tabla 27.1 se clasifican algunos nucleófilos frecuentes como excelentes (fuertes), buenos y aceptables. Sin embargo es necesario que se utilice la información de esta tabla con cuidado. La discusión anterior aclara que la nucleofilia de un dador de pares de electrones depende de varios factores y solo algunos de ellos están relacionados con la estructura del nucleófilo. La nucleofilia también depende del disolvente utilizado y de la naturaleza del electrófilo. Un determinado dador de electrones puede comportarse como un nucleófilo fuerte en una determinada situación pero puede que no lo sea en otra.

Un resumen de las reacciones S_N1 y S_N2

En esta sección se consideran dos mecanismos diferentes por los que se produce una reacción de sustitución en un átomo de carbono con hibridación *sp*^{3}. Es importante recordar que (1) las reacciones S_N1 y S_N2 compiten entre sí y (2) una determinada reacción puede encontrarse entre estos dos mecanismos o casos extremos. Seleccionando los reactivos y las condiciones de reacción, podríamos ser capaces de hacer que una determinada reacción transcurra mediante uno u otro mecanismo Finalmente, las moléculas de un sistema siempre reaccionarán por el camino que requiera menor energía. Dependiendo de los reactivos y las condiciones de reacción, el camino con menor energía para una reacción de sustitución puede ser una reacción S_N1 o S_N2 o un tipo intermedio entre estos dos extremos. La Tabla 27.2 resume algunas ideas clave de esta sección e indica los reactivos y condiciones de reacción que favorecen que una reacción de sustitución se produzca mediante un mecanismo S_N1 o S_N2.

TABLA 27.1 Clasificación de nucleófilos

Nucleófilos excelentes		
		Velocidad[a]
NC^-	Cianuro	126 000
HS^-	Tiolato	126 000
I^-	Yoduro	80 000
Nucleófilos buenos		
		Velocidad
HO^-	Hidróxido	16 000
Br^-	Bromuro	10 000
N_3^-	Azida	8 000
NH_3	Amoniaco	8 000
NO_2^-	Nitrito	5 000
Nucleófilos moderados		
		Velocidad
Cl^-	Cloruro	1000
CH_3COO^-	Acetato	630
F^-	Fluoruro	80
CH_3OH	Metanol	1
H_2O	Agua	1

[a]La velocidad es una velocidad relativa. Una velocidad 100 significa que el nucleótido reacciona 100 veces más rápido que el agua.

TABLA 27.2 Reactividades relativas de los haloalcanos

Electrófilo	$(CH_3)_3C{-}X$ 3°	$(CH_3)_2CH{-}X$ 2°	$CH_3CH_2{-}X$ 1°	$CH_3{-}X$ Metilo
Estabilidad del carbocatión	Forma un carbocatión relativamente estable		Forman carbocationes relativamente inestables	
Reactividad S_N1	← reactividad S_N1 creciente		Sin reactividad S_N1	
Reactividad S_N2	Sin reacitivdad S_N2	reactividad $S_N$creciente →		
Carbono α	Impedido estéricamente		No impedido estéricamente	
Disolvente	Utiliza un disolvente prótico polar para promover la reacción S_N1		Utiliza un disolvente aprótico polar para promover la reacción S_N2	

▲ Las símbolos 1°, 2° y 3° significan primario, secundario y terciario respectivamente.

EJEMPLO 27.4 Predicción del mecanismo de una reacción de sustitución, S_N1 o S_N2

¿Sigue la siguiente reacción de sustitución un mecanismo S_N1 o S_N2? ¿Cuáles son los productos? Escriba las etapas del mecanismo y utilice flechas para indicar el movimiento de los electrones.

$$\text{(R)-2-bromo-4-metilpentano} + CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{CH_3OH}$$

(*R*)-2-bromo-4-metilpentano

Planteamiento

El haloalcano es un un haloalcano secundario. Estos haloalcanos sufren reacciones de sustitución mediante un mecanismo S_N1 o S_N2 dependiendo del nucleófilo y el disolvente. (*Véase* la Tabla 27.2.)

Resolución

El metanol es el nucleófilo y el haloalcano el electrófilo. Como el nucleófilo no está cargado, su nucleofilia está determinada fundamentalmente por la polarizabilidad del átomo nucleófilo (O). El átomo de O es relativamente pequeño y no muy polarizable; por tanto el CH_3OH es un nucleófilo débil. Un nucleófilo débil no favorece una reacción S_N2. Además, el disolvente es prótico polar y ayudará a estabilizar un carbocatión. Con un nucleófilo débil y un disolvente prótico polar, se espera que la reacción se produzca mediante un mecanismo S_N1. El carbocatión que se forma reacciona con una molécula de disolvente CH_3OH (una *reacción de solvolisis*) para formar un éter protonado. El producto final es un éter que se obtiene cuando se transfiere un protón desde el éter protonado a una molécula de CH_3OH del disolvente. Se obtienen dos productos, los estereoisómeros *R* y *S* porque el CH_3OH ataca al carbocatión por los dos lados. Las etapas son las siguientes:

Etapa 1: Formación de un carbocatión

$$H_3C{-}CH(Br){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3 \longrightarrow H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3 + :\ddot{Br}:^-$$

Etapa 2: Ataque nucleófilo del CH_3OH

Etapa 3: Cesión de un protón al disolvente (sin considerar la estequiometría)

Así, la reacción producirá una mezcla racémica de los estereoisómeros *R* y *S* del 2-metoxi-4-metilpentano.

Conclusión

Para nombrar los productos, puede ser útil revisar las reglas de nomenclatura dadas en el Capítulo 26. La reacción considerada en este ejemplo también se denomina reacción de solvolisis, porque el disolvente actúa como nucleófilo.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga si el producto obtenido en la siguiente reacción de sustitución sigue un mecanismo S_N1 o S_N2. Muestre todas las etapas del mecanismo, utilizando flechas para indicar el movimiento de los electrones. Nombre el producto.

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Se produce la siguiente reacción de sustitución por un mecanismo S_N1 o S_N2?

$$CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[80\ ^\circ C]{} CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$$

27.3 Introducción a las reacciones de eliminación

En la sección anterior, vimos que un haloalcano puede sufrir una reacción de sustitución en la que el átomo de halógeno se sustituye por otro grupo. Los haloalcanos también pueden sufrir reacciones de eliminación en las que el átomo de halógeno y un átomo de hidrógeno enlazado al carbono β son eliminados de la molécula.

$$-\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C_\beta}}}-\overset{|}{\underset{X}{\underset{|}{C_\alpha}}}- \longrightarrow \;>C{=}C< \; + \; H{-}X \qquad (27.3)$$

Las reacciones de eliminación de los haloalcanos, igual que las reacciones de sustitución, pueden producirse por diferentes mecanismos. Si la etapa determinante de la velocidad es unimolecular, el mecanismo se denomina **E1**. Si la etapa determinante de la velocidad es bimolecular, el mecanismo se denomina **E2**. En esta sección veremos con de-

talle estos mecanismos y discutiremos la competencia que se produce entre las reacciones de eliminación y sustitución.

Los mecanismos E1 y E2

En todas las reacciones que hemos examinado hasta ahora, el dador de pares de electrones reaccionaba exclusivamente como base o como nucleófilo. Sin embargo, la situación no siempre es tan sencilla. Por ejemplo, cuando el 2-bromo-2-metilpropano, un haloalcano terciario se disuelve en metanol se obtienen dos productos diferentes. El producto mayoritario (81%) es el producto de sustitución esperado, 2-metoxi-2-metilpropano. La reacción se produce por el mecanismo S_N1.

$$(CH_3)_3C{-}Br + CH_3OH \xrightarrow[S_N1]{CH_3OH} (CH_3)_3C{-}OCH_3 + HBr$$

2-bromo-2-metilpropano → 2-metoxi-2-metilpropano (81%)

El producto minoritario (19%) es el 2-metil-propeno. La ecuación química ajustada para la formación del producto minoritario es la siguiente:

$$(CH_3)_3C{-}Br \xrightarrow{CH_3OH} (H_3C)_2C{=}CH_2 + HBr$$

2-bromo-2-metilpropano → 2-metilpropeno (19%)

Los estudios cinéticos muestran que la velocidad de esta reacción depende solamente de la concentración del haloalcano:

$$\text{velocidad} = k[(CH_3)_3CBr]$$

Como la reacción es una reacción de eliminación que sigue una cinética de primer orden se denomina reacción **E1**. En la Figura 27.10 se muestra el mecanismo para esta reacción E1. La primera etapa es una etapa lenta que implica la formación de un carbocatión. Esta etapa es idéntica a la primera etapa del mecanismo S_N1. En la segunda etapa, la molécula de metanol reacciona como una base (no como un nucleófilo) y elimina un protón del carbocatión, produciendo un alqueno. Observe que se elimina un protón de un átomo de carbono adyacente al átomo de carbono positivo del carbocatión, un carbono β. El perfil de reacción se muestra en la Figura 27.11.

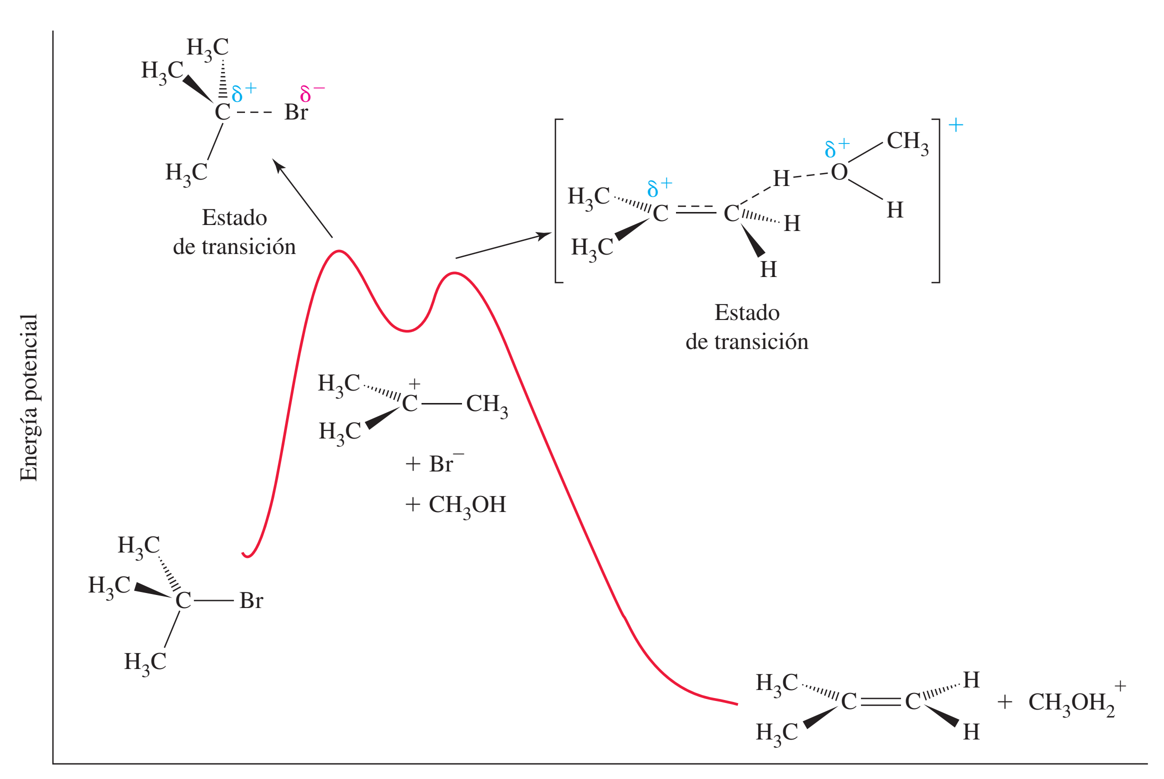
Etapa 1: Formación de un carbocatión (lenta)

$$(H_3C)_3C{-}Br \longrightarrow (H_3C)_2C^{+}{-}CH_3 + Br^{-}$$

Etapa 2: Eliminación de un protón del carbocatión (rápida)

$$(H_3C)_2C^{+}{-}CH_2{-}H + CH_3OH \longrightarrow (H_3C)_2C{=}CH_2 + H_3C{-}O^{+}H_2$$

▶ FIGURA 27.10
El mecanismo E1
La primera etapa es la formación de un carbocatión. Es lenta y determina la velocidad. La segunda etapa es una reacción ácido-base en la que se elimina un protón de un átomo de carbono adyacente al átomo carbono con carga positiva del carbocatión.



▲ FIGURA 27.11

Perfil para la reacción E1 entre bromuro de *terc*-butilo y metanol

La primera etapa es un proceso altamente endotérmico que implica la formación de un carbocatión. En el estado de transición de la primera etapa, el enlace C—Br está parcialmente roto. En la segunda etapa, el CH_3OH actúa como una base y elimina un protón del carbono β. En el estado de transición de la segunda etapa, se forma un enlace π nuevo entre dos átomos de C. Además, se rompe un enlace C—H y se forma un enlace H—O nuevo.

Cuando se comparan los mecanismos E1 y S_N1 (Figura 27.4) se puede ver que la reacción del $(CH_3)_3CBr$ con el CH_3OH produce una mezcla de dos productos. Después de la formación del carbocatión, el metanol puede actuar como un nucleófilo y atacar al átomo de carbono electrófilo (obteniéndose el producto S_N1) o puede actuar como una base y eliminar un protón para producir un alqueno. La diferencia esencial entre el mecanismo S_N1 y E1 es el papel jugado por el dador del par de electrones en la segunda etapa. En el mecanismo S_N1 el dador del par de electrones actúa como un nucleófilo y forma un enlace σ con el átomo de carbono electrófilo del carbocatión. En el mecanismo E1 el dador del par de electrones actúa como una base y forma un enlace σ con un protón.

En el ejemplo que hemos considerado, el nucleófilo era el CH_3OH. La molécula de CH_3OH es un nucleófilo débil (es una molécula neutra y el átomo nucleófilo es relativamente pequeño y no muy polarizable) y también una base débil. Vamos a considerar lo que sucedería en la reacción entre$(CH_3)_3CBr$ y CH_3CH_2ONa en etanol recordando que el ion $CH_3CH_2O^-$ es una base más fuerte que el CH_3OH. Anticipamos que la cantidad de alqueno en la mezcla producto aumentará y, como muestra la siguiente ecuación, esto es de hecho lo que se observa:

$$(H_3C)_3C{-}Br + CH_3CH_2O^-Na^+ \xrightarrow[25\,°C]{CH_3CH_2OH} (H_3C)_2C{=}CH_2 + CH_3CH_2OH + NaBr$$

97%

Un estudio de la cinética de esta reacción indica sin embargo que la velocidad de eliminación depende de las concentraciones de sustrato y de la base:

$$velocidad = k[(CH_3)_3CBr][CH_3CH_2O^-]$$

Mientras que el uso de una base fuerte favorece la eliminación en detrimento de la sustitución, podemos ver que el mecanismo de la reacción de eliminación no puede ser el mecanismo E1. (Recuerde que la velocidad de una reacción E1 depende solo de la concentración de sustrato). Como las cinéticas de esta reacción de eliminación son de segundo orden, la etapa determinante de la velocidad debe ser bimolecular. Por tanto la reacción es una **reacción E2**. Estudios detallados de las reacciones E2 revelan que el mecanismo E2 consiste en una etapa única que transcurre a través de un único estado de transición donde se producen simultáneamente tres cambios: (1) eliminación de un protón del carbono β; (2) salida del grupo saliente; (3) formación de un enlace π entre los átomos de carbono α y β. En la Figura 27.12 se ilustra el perfil de reacción para la reacción E2 entre $(CH_3)_3CBr$ y $CH_3CH_2O^-$.

27.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

El producto principal de la reacción entre $(CH_3)_3CBr$ y CH_3CH_2ONa en etanol es un alqueno. ¿Cuál es el producto minoritario y por qué mecanismo se forma?

Predicción del producto mayoritario de la eliminación

Hasta ahora lo que hemos estudiado es que en las reacciones de eliminación solo es posible un producto de eliminación. Sin embargo, con frecuencia se pueden producir más de un producto de eliminación. Por ejemplo, en la reacción del 2-bromobutano con metóxido de sodio en metanol, son posibles tres productos E2.

$$CH_3\ddot{O}:^- + H_2C_\beta H\text{–}C_\alpha HBr\text{–}C_\beta H_2CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CHCH_2CH_3 + HOCH_3 + :\ddot{Br}:^- \quad \textbf{(27.4a)}$$

1-buteno (18%)

$$CH_3\ddot{O}:^- + H_3C_\beta\text{–}C_\alpha HBr\text{–}C_\beta H_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 \text{ (trans) o } CH_3CH{=}CHCH_3 \text{ (cis)} + HOCH_3 + :\ddot{Br}:^- \quad \textbf{(27.4b)}$$

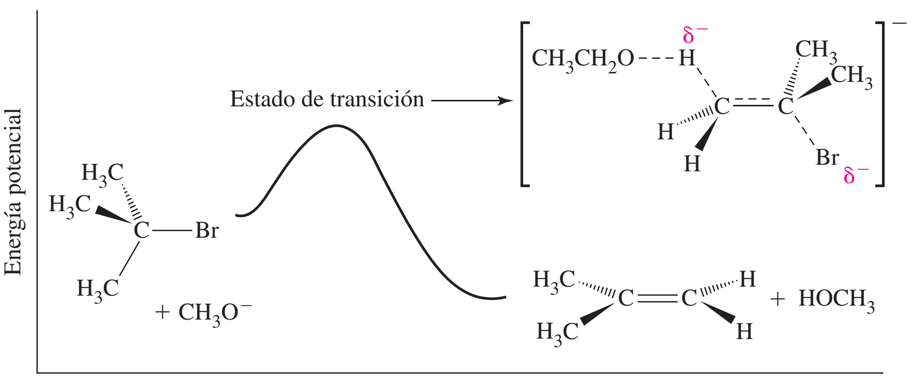
trans-2-buteno (67%) *cis*-2-buteno (15%)

En el 1-buteno, el doble enlace está al final de la cadena de carbono (un enlace terminal C═C) y en los isómeros *cis* y *trans* del 2-buteno el enlace C═C es un doble enlace interno. Observe que hay una fuerte preferencia o selectividad para formar el doble enlace interno (82% frente al 18%).

Cuando es posible más de un producto de eliminación, ¿podemos predecir cuál será el producto mayoritario? Normalmente, el producto mayoritario de una reacción de eliminación es el más estable. Pero, ¿qué podemos decir sobre las estabilidades relativas de los alquenos?

RECUERDE

que la mezcla producto en una reacción de eliminación será más rica en el producto que se forme más rápidamente. Las velocidades relativas de las reacciones de eliminación vienen determinadas por las energías de los correspondientes estados de transición. El estado de transición para una reacción de eliminación tiene algo de carácter de doble enlace, de forma que los factores conocidos que estabilizan un alqueno, también estabilizarán el estado de transición. Como consecuencia, el camino que conduce al alqueno más estable normalmente pasa por el estado de transición de menor energía. Por tanto, la reacción que conduce al alqueno más estable no solo es la más exotérmica sino también la más rápida.



◀ FIGURA 27.12
Perfil para la reacción E2 del $(CH_3)_3Br$ y $CH_3CH_2O^-$ en metanol

En el siguiente diagrama, los alquenos se encuentran en orden de estabilidad creciente:

$CH_2{=}CH_2$ < $RCH{=}CH_2$ < (H)(R)C=C(H)(R) *cis* < (H)(R)C=C(R)(H) *trans* < (H)(R)C=C(R)(R) < (R)(R)C=C(R)(R)

Estabilidad creciente de los alquenos →

Este orden de estabilidad se basa en datos experimentales (calores de hidrogenación). Las siguientes proposiciones establecen la tendencia de las estabilidades:

> Cuanto mayor es el número de sustituyentes alquílicos enlazados a carbonos sp^2 de un alqueno, mayor es la estabilidad.

◀ La explicación de por qué la estabilidad de un alqueno aumenta con el grado de sustitución alquílica, es un tema de discusión. Una posible explicación está basada en el concepto de *hiperconjugación*. De acuerdo con la IUPAC, en el formalismo que clasifica los enlaces en σ y π, la hiperconjugación es la interacción de los enlaces σ (p. e. C—H, C—C, etc.) con una red π. Otras explicaciones se basan en las interacciones de orbitales moleculares vacíos y llenos y se cuestiona la utilización de la hiperconjugación como explicación. Incluso, en ausencia de una explicación, los hechos experimentales son claros: la estabilidad de un alqueno aumenta con el número de grupos alquílicos en los átomos de carbono del doble enlace.

En general, los alquenos muy sustituidos son más estables que los menos sustituidos. También los grupos alquílicos voluminosos que se encuentren lo más separados posible, así por ejemplo el isómero *trans* es más estable que el isómero *cis*.

Volvamos a la reacción (27.4) y vamos a justificar la composición del producto que se obtiene. Los alquenos que tienen un doble enlace interno son productos mayoritarios porque están más sustituidos y los estados de transición que conducen a estos alquenos tienen menor energía que el estado de transición que conduce al alqueno menos sustituido. Por tanto, los alquenos que tienen dobles enlaces internos se forman más rápidamente y son los componentes mayoritarios de la mezcla producto. De los dos alquenos que tienen un doble enlace interno, el estereoisómero *trans* es el más estable (y el estado de transición que conduce a este estereoisómero tiene menor energía), y por tanto el isómero *trans* es el producto mayoritario.

Hay que hacer una observación. Con frecuencia, el producto mayoritario en una reacción de eliminación es el alqueno más sustituido pero hay importantes excepciones a esta regla. La formación del alqueno más sustituido requiere que la base elimine un protón del átomo de carbono secundario o terciario. El acceso a los átomos de hidrógeno en un átomo de carbono secundario o terciario, está impedido por los grupos adyacentes. Las bases pequeñas como OH^-, CH_3O^- o $CH_3CH_2O^-$ pueden unirse a estos grupos fácilmente, pero las bases mayores como $(CH_3)_3CO^-$, no pueden. Una base mayor atacará preferentemente a los átomos de hidrógeno más expuestos, produciendo el alqueno menos sustituido. En las siguientes reacciones, el mismo sustrato reacciona con diferentes bases. En la primera reacción, se utiliza una base más pequeña, menos impedida y el producto de eliminación mayoritario es el alqueno más sustituido. En la segunda reacción, se utiliza una base mayor, más impedida y el producto de eliminación mayoritario es el alqueno menos sustituido.

$$CH_3CH_2C(CH_3)(Br)CH_3 + CH_3CH_2O^-Na^+ \xrightarrow[70\,°C]{CH_3CH_2OH} (H_3C)(H)C{=}C(CH_3)_2 \text{ o } (H_3CH_2C)(H_3C)C{=}CH_2 + NaBr + CH_3CH_2OH$$

2-bromo-2-metilbutano — 70% 2-metil-2-buteno — 30% 2-metil-1-buteno

$$CH_3CH_2C(CH_3)(Br)CH_3 + (CH_3)_3CO^-K^+ \xrightarrow{(CH_3)_3COH} (H_3C)(H)C{=}C(CH_3)_2 \text{ o } (H_3CH_2C)(H_3C)C{=}CH_2 + NaBr + CH_3CH_2OH$$

2-bromo-2-metilbutano — 27% 2-metil-2-buteno — 73% 2-metil-1-buteno

Para una reacción E2, el átomo de H del carbono β debe estar en posición «anti» respecto al grupo saliente. Este requerimiento supone una restricción a los productos de eliminación que pueden formarse a partir de un haloalcano secundario. Para acceder a una discusión más detallada, y un ejemplo desarrollado que implica una reacción de eliminación, *véase* la Sección 27B, *Más detalles sobre el mecanismo E2* en la página web (www.masteringchemistry.com).

Reacciones de sustitución y eliminación: Resumen

Hemos visto que los haloalcanos pueden sufrir diferentes reacciones: S_N2, S_N1, E2 o E1. En principio, todas estas reacciones compiten entre sí y son posibles una gran variedad de productos. Para determinar si una reacción se producirá por un mecanismo S_N2, S_N1, E2 o E1, debemos considerar muchos factores. ¿Cuál es la naturaleza del dador de pares de electrones? ¿Es un buen nucleófilo? ¿Es una base fuerte? ¿Tiene impedimento estérico? y ¿Cuál es el disolvente? ¿Favorecen la formación de carbocationes las reacciones S_N1/E1? ¿Aumenta o disminuye la nucleofilia del dador de pares de electrones?

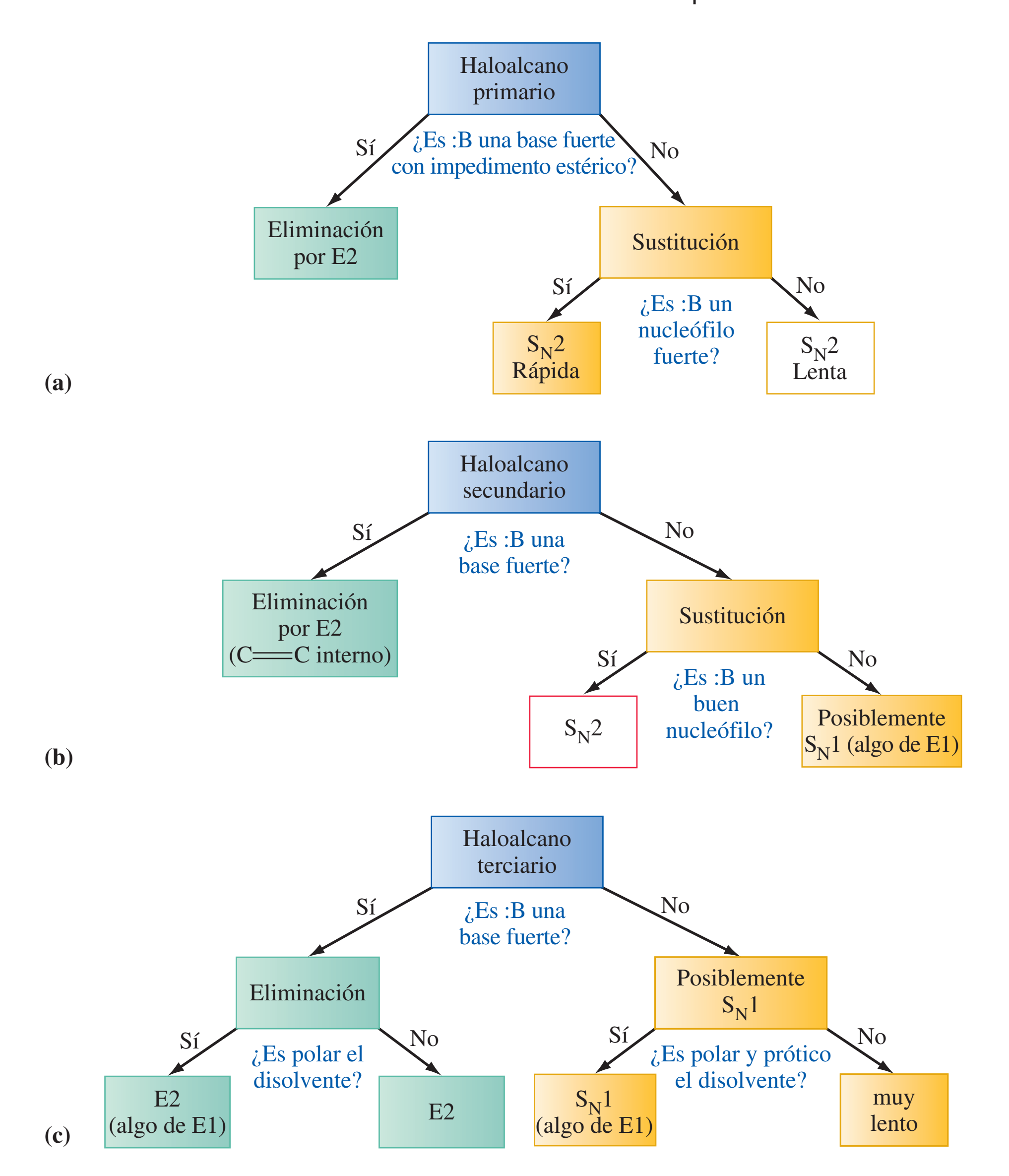
Considerando todos estos factores, es natural preguntar: ¿es posible predecir los productos de una reacción y su mecanismo? La respuesta a esta pregunta es posiblemente sí. Hay algunos principios que sirven de guía, y se presentan en la Figura 27.13, pero recuerde que existen excepciones a estas reglas. Para hacer un buen uso de estas reglas, se recomienda el siguiente método por etapas:

1. Muestre todas las cargas formales y parciales de los átomos presentes.
2. Identifique el dador y el aceptor de pares de electrones (el electrófilo).
3. Considere el electrófilo. ¿Es primario, secundario o terciario?
4. Considere el dador de pares de electrones. ¿Es un nucleófilo fuerte o débil? ¿Es una base fuerte o débil? ¿Hay impedimento estérico?
5. El disolvente, ¿es prótico o aprótico?
6. Determine si la reacción predominante es S_N2, E2, o S_N1 y E1. (Recuerde que S_N1 y E1 siempre se producen al mismo tiempo.)

Antes de intentar aplicar este método a casos concretos, vamos a mirar las reglas resumidas en la Figura 27.13. Las reglas se presentan en forma de un árbol de decisión, siendo la primera consideración la fuerza de la base del dador de pares de electrones, **:**B. Otras consideraciones generales incluyen

El impedimento estérico, la nucleofilia y los efectos del disolvente.

Para los alcanos primarios, (Figura 27.13a), las posibles reacciones son S_N2 y E2. No es probable una reacción S_N1 porque los carbocationes primarios no son estables.



▲ FIGURA 27.13

Resumen de las reacciones S_N2, E2, S_N2 y E1 para haloalcanos primarios, secundarios y terciarios
(a) Los haloalcanos primarios experimentan reacciones S_N2 o E2. **(b)** Los haloalcanos secundarios experimentan reacciones S_N2, E2, S_N1 y E1. Las cajas amarillas indican que hay consideraciones adicionales. Para un alqueno con enlace C═C interno, existe la posibilidad de estereoisómeros (*E*) y (*Z*). Si un haloalcano secundario experimenta una reacción S_N2, contemple la posibilidad de una inversión de configuración, (*R*) ↔ (*S*). En disolventes próticos polares, un haloalcano secundario puede reaccionar con un nucleófilo débil para dar productos S_N1 y E1. **(c)** Los haloalcanos terciarios experimentan reacciones S_N1, E1 y E2. No se incluyen los haluros de metilo (CH_3X) ya que los haluros de metilo solamente experimentan reacciones S_N2.

Si el dador de electrones, **:**B, es una base fuerte con impedimento estérico como el R_3CO^-, entonces predominará la reacción E2 porque el dador de electrones no será capaz de atacar al carbono electrófilo desde la parte posterior. En su lugar, se perderá un protón del carbono β. Si **:**B no presenta impedimento estérico, entonces actuará como un nucleófilo y atacará al carbono electrófilo por la parte posterior en una reacción S_N2. Si **:**B es un nucleófilo fuerte como el I^-, ^-CN, RS^- o RO^-, se producirá la reacción S_N2 con bastante rapidez. Si **:**B es un nucleófilo débil, se producirá la reacción S_N2 más lentamente.

El mayor número de posibilidades ocurre para los haloalcanos secundarios (*véase* la Figura 27.13b). Si el dador de electrones es una base fuerte, la principal reacción es la eliminación E2 y el producto mayoritario es un alqueno con un enlace interno C═C. Si **:**B es una base débil pero un nucleófilo fuerte o medio como el I^-, ^-CN, RS^- o RCO_2^-

la reacción principal será S_N2, particularmente si se utiliza un disolvente aprótico polar. Es importante recordar que si el carbono α del haloalcano es quiral, la reacción S_N2 invertirá la configuración de este carbono α. Si :B es una base débil y también un nucleófilo pobre como el H_2O o ROH, entonces predominará la reacción S_N1 si se utiliza un disolvente prótico polar. En este caso la mayor parte de las moléculas del disolvente actuarán como el nucleófilo. También se formarán los productos E1 junto con los productos S_N1.

Para los haloalcanos terciarios (*véase* la Figura 27.13c), las posibles reacciones son S_N1 E1 o E2. Una reacción S_N2 no es muy probable porque el carbono α tiene demasiado impedimento estérico para el ataque posterior. Si :B es una base fuerte, como el R_3CO^- o RO^-, entonces la reacción E2 será la dominante. Si :B es una base débil, (y un nucleófilo pobre) como el H_2O o ROH, entonces la reacción principal será S_N1 formándose también algunos productos E1, si se utiliza un disolvente prótico polar. Es importante recordar que si el carbono α es quiral, los productos S_N1 consistirán en una mezcla de estereoisómeros (*R*) y (*S*).

En el Ejemplo 27.5 se ilustran las guías resumidas en la Figura 27.13 que se pueden utilizar para predecir los productos que se pueden obtener en una determinada situación y los mecanismos por los que se forman.

EJEMPLO 27.5 Predicción de las reacciones S_N2, E2, S_N1 y E1

Para cada una de las siguientes reacciones, prediga los productos y los mecanismos por los que se forman.

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + (CH_3)_3CO^-Na^+ \xrightarrow{(CH_3)_3COH}$

(b) $CH_3CHBrCH_3 + CH_3C(=O){-}O^-Na^+ \xrightarrow{\text{acetona}}$

(c) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow[80°C]{H_2O}$

Planteamiento

Seguimos el método de las seis etapas indicado anteriormente y utilizamos el árbol de decisión de la Figura 27.13 como guía del razonamiento.

Resolución

(a) Identifique el electrófilo como $CH_3CH_3CH_2Br$, que es un haloalcano primario. El nucleófilo es el $(CH_3)_3CO^-$, una base fuerte con impedimento estérico.

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\delta+}{C}H_2\overset{\delta-}{Br} + (H_3C)_3C{-}O^- \xrightarrow{(CH_3)_3COH} ?$$

Electrófilo (primario) — Base fuerte (voluminosa, impedimento estérico)

Aunque una base fuerte normalmente es un nucleófilo fuerte, el gran volumen de esta base no favorece la sustitución y se espera que la eliminación E2 proporcionará el producto mayoritario.

$$CH_3CH_2{-}\underset{\beta}{CH}_2{-}\overset{\delta+}{\underset{\alpha}{CH_2}}{-}\overset{\delta-}{Br} \quad :\ddot{O}^-{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{(CH_3)_3COH} CH_3CH_2(H)C{=}CH_2$$

Electrófilo (primario) — Base fuerte (voluminosa, impedimento estérico) — E2 (mayoritario)

La sustitución S_N2 producirá $CH_3CH_2CH_3CH_2OC(CH_3)_3$, pero el producto de sustitución será el producto minoritario.

(b) El electrófilo es un haloalcano secundario. El dador de pares de electrones es una base débil (la base conjugada de un ácido débil) y por tanto tiene carga negativa, es un nucleófilo razonablement bueno especialmente en un disolvente aprótico polar. Se espera que la principal reacción sea S_N2.

$$CH_3CH(Br)CH_3 + {}^-O{-}C(=O)CH_3 \xrightarrow{\text{acetona}} CH_3C(=O)OCH(CH_3)_2 + Br^-$$

Electrófilo (secundario) — Base débil (buen nucleófilo) — Producto S_N2 (mayoritario)

(c) Las moléculas del disolvente también sirven como dadores de pares de electrones. La reacción implica un haloalcano secundario con una base débil/nucleófilo débil en un disolvente prótico polar. Estas condiciones no favorecen las reacciones S_N2 o E2, pero sí las S_N1 y E1. Las reacciones S_N1 y E1 siempre se producen juntas. Los carbocationes secundarios son relativamente estables, especialmente en un disolvente prótico polar como el agua. Se esperan los productos S_N1 y E1. Como el H_2O es una base muy débil y un buen nucleófilo, predominará la sustitución sobre la eliminación.

$$CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3 \text{ o } CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 + HBr$$

Electrófilo (secundario) — Base débil (nucleófilo débil) — S_N1 (mayoritario) — E1 (minoritario)

Conclusión

El mecanismo de la reacción en **(c)** no se ha mostrado explícitamente. Debemos estar seguros de ser capaces de mostrar las etapas de la formación de los productos S_N1 y E1, incluyendo las flechas para indicar el movimiento de los electrones. También en **(c)**, son posibles los isómeros (*E*) y (*Z*) del 2-penteno.

(*Z*)-2-penteno: H y H del mismo lado; H_3C y CH_2CH_3 del mismo lado

(*E*)-2-penteno: H_3C y H en un carbono, H y CH_2CH_3 en el otro, en lados opuestos

EJEMPLO PRÁCTICO A: Para la siguiente reacción, prediga el producto mayoritario y el mecanismo por el que se forma:

$$CH_3CH_2CH_2Br + CH_3S^-Na^+ \xrightarrow{\text{acetona}}$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga los productos de sustitución y eliminación que son posibles en la siguiente reacción. ¿Cuál es el producto mayoritario?

$$(S)\text{-}CH_3CH_2C(I)(H)CH_3 + (CH_3)_2CHO^-Na^+ \xrightarrow{(CH_3)_2CHOH}$$

27.2 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Se utilizan las reacciones S_N1/E1 de los haloalcanos en síntesis orgánica?

El resumen dado al final de la Sección 27.3 destacó que las reacciones S_N1 y E1 siempre se producen juntas. También sabemos que una vez que se forma el carbocatión en estas reacciones, es susceptible de atacar a muchas especies. Como consecuencia, las reacciones S_N1 y E1 de los haloalcanos no se utilizan habitualmente para sintetizar otros compuestos orgánicos.

Otra complicación que surge con las reacciones S_N1 y E1 es la transposición del intermedio carbocatión para formar un intermedio más estable antes de que se forme el producto S_N1 o E1. Esta situación surge, por ejemplo cuando el 2-bromo-3 -metilbutano se calienta con agua. El producto mayoritario S_N1 no es 3-metil-2-butanol si no 2-metil-2-butanol.

$$H_3C{-}CH(CH_3){-}CHBr{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow[S_N1]{H_2O} H_3C{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3 \text{ o } H_3C{-}CH(CH_3){-}CH(OH){-}CH_3 + HBr$$

2-bromo-3-metilbutano — 2-metil-2-butanol (mayoritario) — 3-metil-2-butanol (minoritario)

El producto mayoritario se produce por la trasposición del carbocatión secundario que se forma cuando el enlace carbono-bromo en el 2-bromo-3-metilbutano se rompe para producirse un ion Br^-. Como se sugiere a continuación, pueden producirse dos trasposiciones etiquetadas como (a) y (b). Ambas transposiciones implican el movimiento de un átomo de hidrógeno. Estas transposiciones son ejemplo de un *desplazamiento híbrido.*

Carbocatión 2°: $(H_3C)_2CH{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$, con las flechas a y b

(b) ✗ → $H_3C{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2$ — Carbocatión 1° menos estable que el 2°

(a) → $H_3C{-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$ — Carbocatión 3° más estable que el 2°

La transposición (b) no se produce porque conduce a un carbocatión primario que es muy inestable. La transposición (a) convierte un carbocatión secundario en un carbocatión terciario más estable. El carbocatión terciario es el que conduce al producto de sustitución mayoritario.

En cualquier momento se forma un carbocatión y la transposición de este carbocatión siempre es una posibilidad. Para complicarlo más, la transposición también puede implicar el movimiento de grupos metilo o cadenas alquílicas.

Dados los miles de posibilidades que pueden surgir en las reacciones S_N1 y E1 y la dificultad de predecir o controlar lo que sucede, no es sorprendente que las reacciones S_N1 y E1 no se utilicen habitualmente como otras reacciones para síntesis orgánicas.

27.4 Reacciones de los alcoholes

Los alcoholes se encuentran muy presentes en las síntesis orgánicas porque pueden convertirse con facilidad en otros compuestos. En el Capítulo 26 vimos que los alcoholes primarios podían oxidarse a aldehídos o ácidos carboxílicos, y los alcoholes secundarios podían oxidarse a cetonas. También se mencionó que los alcoholes reaccionan con ácidos carboxílicos para formar ésteres. En la Sección 27.2, se vieron ejemplos de reacciones en las que un alcohol (ROH) reacciona como nucleófilo en una reacción de susti-

TABLA 27.3 Reacciones de los alcoholes

Tipo de reacción	Ecuación
Desprotonación	$ROH + Na \longrightarrow RO^{-}Na^{+} + 1/2\,H_2$
Oxidación[a]	$ROH \xrightarrow{[O]}$ aldehído, cetona o ácido carboxílico
Esterificación	$ROH + R'COOH \xrightarrow[\Delta]{H^+} R'COOR + H_2O$
Sustitución	$ROH^{b} + R'X \longrightarrow ROR' + HX$ $ROH^{c} + HX \longrightarrow RX + H_2O$
Eliminación	$ROH \xrightarrow[\Delta]{H^+}$ alquenos

[a] En la ecuación de oxidación, [O] representa el agente oxidante, como el $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ o PCC/CH_2Cl_2. PCC es clorocromato de piridinio. *Véase* la Sección 26.7.
[b] El ROH actúa como un nucleófilo en esta reacción. *Véase* la Sección 27.2.
[c] El ROH actúa como un electrófilo en esta reacción.

tución con un haloalcano (R′X) para formar un éter (ROR′). En la Tabla 27.3 se resumen algunas de las reacciones de los alcoholes.

En esta sección nos centramos en las reacciones en las que el grupo —OH es sustituido por un átomo de halógeno (en una reacción de sustitución) o eliminado como H_2O (en una reacción de eliminación).

Reacciones de sustitución y eliminación de los alcoholes

El grupo — OH de un alcohol puede ser sustituido por un átomo de halógeno o eliminado como H_2O en las condiciones adecuadas. Vamos a considerar la posibilidad de que se produzcan las siguientes reacciones de sustitución utilizando conceptos que se han discutido anteriormente en este capítulo.

$$CH_3CH_2CH_2OH + NaI \longrightarrow CH_3CH_2CH_2I + NaOH \quad \text{(no se produce)}$$
$$CH_3CH_2CH_2OH + HI \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH_2I + H_2O \quad \text{(tiene lugar lentamente)} \qquad \textbf{(27.5)}$$

En ambas reacciones, el I^- es el nucleófilo y el OH^- es el grupo saliente. Aunque el ion I^- es un buen nucleófilo, el ion OH^- es fuertemente básico y un grupo saliente pobre. Como consecuencia, la primera reacción no se produce. ¿Por qué se produce la segunda reacción? En presencia de un ácido fuerte, el átomo de O del grupo — OH se protona formando el $R{-}^{+}OH_2$. Para el alcohol protonado, el grupo saliente es el H_2O en lugar del OH^-. Como el H_2O e una base mucho más débil que el OH^-, es un grupo saliente mucho mejor. En la reacción (27.5) las condiciones son las correctas para una reacción S_N2: el átomo de carbono α en el $CH_3CH_2CH_2OH$ es primario (sin impedimento estérico) y el I^- es un nucleófilo muy bueno. En la Figura 27.14 se muestra el mecanismo de reacción. Implica una etapa de protonación reversible seguida por una reacción S_N2. Recuerde que una reacción S_N2 es una reacción concertada que implica un ataque posterior al carbono α.

RECUERDE

que cuanto más débil es la base, mejor es como grupo saliente. El I^- es una base muy débil y un buen grupo saliente. El OH^- es una base fuerte y un grupo saliente pobre.

27.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Dibuje la estructura del estado de transición para la segunda etapa mostrada en la Figura 27.14.

Si en la reacción (27.5) se utiliza un alcohol terciario como el $(CH_3)_3COH$ en lugar del alcohol primario, la sustitución de la segunda etapa se produce por un mecanismo S_N1, no por S_N2. Esto sucede porque la parte posterior del carbono α en un alcohol terciario está estéricamente impedida y es inaccesible para el nucleófilo. Como se muestra

$$CH_3CH_2{-}\ddot{O}H + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 + H_2O$$ Protonación (rápida, reversible)

$$:\ddot{I}:^- \;\; H_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{S_N2} CH_3CH_2{-}I + H_2O$$ Sustitución nucleofílica (S_N2)

Nucleófilo fuerte — El carbón α es 1°

▲ FIGURA 27.14
Mecanismo para la reacción de CH_3CH_2OH y HI
La primera etapa es una etapa reversible en la que se protona el átomo de oxígeno del grupo funcional alcohol. La segunda etapa es un ataque nucleófilo al átomo de carbono *α*. Puesto que el carbono *α* es primario y el I^- es un nucleófilo fuerte, la sustitución tiene lugar por el mecanismo S_N2.

en la Figura 27.15, la sustitución implica la formación de un carbocatión seguida de un ataque nucleófilo del I^-. El carbocatión se estabiliza por los grupos alquilo dadores de electrones.

Como se vio en las secciones anteriores, las reacciones de eliminación compiten con las de sustitución. Por tanto, no sería sorprendente que los alcoholes también puedan sufrir reacciones de eliminación. La eliminación del agua (H—OH) de un alcohol es un método importante para sintetizar alquenos. La eliminación del agua de un alcohol también se denomina una **reacción de deshidratación**. La forma general de una deshidratación es

$$\underset{\text{Alcohol}}{-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-} \xrightarrow[\Delta]{H^+} \underset{\text{Alqueno}}{>C{=}C<} + H_2O \tag{27.6}$$

La deshidratación de un alcohol requiere un catalizador ácido. El catalizador ácido protona el alcohol de forma que el grupo saliente será el H_2O (un buen grupo saliente) en lugar del OH^- (un grupo saliente pobre). Para favorecer la eliminación (deshidratación)

$$(CH_3)_3C{-}\ddot{O}H + H_3O^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}H_2 + H_2O$$ Protonación (rápida, reversible)

$$(CH_3)_3C{-}\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + H_2O$$

El carbono α es 3°

$$:\ddot{I}:^- \;\; (CH_3)_3\overset{+}{C} \longrightarrow (CH_3)_3C{-}I$$

Sustitución nucleofílica (S_N1)

▶ FIGURA 27.15
Mecanismo para la reacción de $(CH_3)_3COH$ y HI
La primera etapa es una etapa reversible en la que se protona el átomo de oxígeno del grupo funcional alcohol. Puesto que el carbono *α* es terciario, la parte posterior del carbono *α* no es susceptible del ataque por detrás y por consiguiente no ocurre la sustitución por S_N2. En su lugar, tiene lugar la sustitución por S_N1.

sobre la sustitución se utiliza H_2SO_4 o H_3PO_4 en lugar de HI o HBr. (Recuerde que el I^- y Br^- son nucleófilos fuertes y si se utiliza el HI o HBr en lugar de H_2SO_4 o H_3PO_4, predominará la sustitución sobre la eliminación.) La deshidratación de los alcoholes terciarios se produce por una reacción E1. Considere por ejemplo, la deshidratación del 2-metil-2-butanol, un alcohol terciario.

$$H_3C{-}CH(H){-}C(CH_3)(OH){-}CH_2(H) \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} H_3C{-}HC{=}C(CH_3)_2 \text{ or } (H_3C)(H_3CH_2C)C{=}CH_2 + H_2O$$

2-metil-2-butanol — 2-metil-2-buteno (producto mayoritario) — 2-metil-1-buteno (producto minoritario)

El mecanismo de esta reacción se muestra en la Figura 27.16. La primera etapa (Figura 27.16a) implica la protonación del alcohol. Después de la protonación se produce la la deshidratación por E1 (Figura 27.16b). La eliminación del H—HO produce 2-metil-2-buteno y la eliminación de HO—H produce 2-metil-1-buteno. Como se dijo en la Sección 27.3, el producto mayoritario en una reacción de eliminación normalmente es el alqueno más sustituido.

RECUERDE

que los alcoholes primarios con estructuras voluminosas como el $(CH_3)_3CCH_2OH$ que tiene tres grupos metilo unidos al átomo de carbono β pueden sufrir eliminación E1 porque los grupos metilo dadores de electrones en el carbono β ayudan a estabilizar el carbocatión.

(a) Protonación del alcohol

$$H_3C{-}CH(H){-}C(CH_3)(\ddot{O}H){-}CH_2(H) + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3C{-}CH(H){-}C(CH_3)(OH_2^+){-}CH_2(H) + H_2O$$

(b) Eliminación por E1

$$H_3C{-}CH(H){-}C(CH_3)(OH_2^+){-}CH_2(H) \longrightarrow CH_3{-}\overset{\beta}{C}H(H){-}C^+(CH_3){-}\overset{\beta}{C}H_2(H) + H_2\ddot{O}$$

$$\longrightarrow (H_3C)(H)C{=}C(CH_3)_2 \text{ o } (H_3C)(H_3CH_2C)C{=}CH_2 + H_3O^+$$

Producto de eliminación mayoritario (el alqueno más sustituido) — Producto de eliminación minoritario

▲ FIGURA 27.16

Mecanismo para la deshidratación del 2-metil-2-butanol con catálisis ácida

(a) En presencia de un ácido fuerte, el alcohol se protona. **(b)** La eliminación implica la formación de un carbocatión, seguida de la eliminación de un protón a partir de uno de los carbonos β. Las flechas azules muestran el movimiento de electrones cuando el H es atacado. Las flechas rojas muestran el movimiento de los electrones cuando el H es atacado. El producto mayoritario es el alqueno más sustituido. Observe que el ion H_3O^+ que se consume en la etapa de protonación, se regenera en la última etapa.

La deshidratación de los alcoholes secundarios, normalmente se produce por E1, pero también puede producirse por E2. El etanol, un alcohol primario, sufre deshidratación por una reacción concertada E2, como se muestra a continuación:

EJEMPLO 27.6 Predicción de los productos de una reacción con alcoholes

Prediga los productos de las siguientes reacciones. Si es apropiado, sugiera un mecanismo por el que transcurre la reacción utilizando flechas para indicar el movimiento de los electrones.

(a) 1-propanol + hidróxido de sodio $\xrightarrow{H_2O}$

(b) (*R*)-2-bromo-3-metilbutano + etanol $\xrightarrow{\text{etanol}}$

Planteamiento

Primero se escriben las fórmulas estructurales condensadas para los reactivos, y después se considera el papel del alcohol en cada caso. Los alcoholes pueden oxidarse o desprotonarse. Pueden actuar como un nucleófilo o un electrófilo en una reacción de sustitución o pueden deshidratarse. Para tomar una decisión, debemos considerar los átomos α en los reactivos y clasificarlos como primarios, secundarios o terciarios. También debemos considerar los otros reactivos, el disolvente y las condiciones de reacción.

Resolución

(a) La fórmula semidesarrollada del 1-propanol es $CH_3CH_2CH_2OH$. Es un alcohol primario. En las condiciones especificadas, no es posible la sustitución ni la eliminación (deshidratación). Sabemos que el hidróxido de sodio es una base relativamente fuerte y por tanto deberíamos considerar la posibilidad de una reacción ácido-base:

$$CH_3CH_2CH_2OH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2O^-Na^+ + H_2O$$

Hay que comparar las fuerzas de los ácidos (o las bases) a cada lado de la ecuación. Sabemos que el ^-OH y $CH_3CH_2CH_2O^-$ están considerados como bases fuertes pero, ¿cuál es más fuerte? Como ambas bases tienen la carga negativa localizada en el oxígeno, se espera que tengan una fuerza similar. Por tanto consideramos que la reacción no se producirá por completo. En el equilibrio estarán presentes cantidades significativas de todas las especies.

(b) Las fórmulas estructurales condensadas del 2-bromo-3-metilbutano y del etanol son $CH_3CHBrCH(CH_3)_2$ y CH_3CH_2OH. El carbono unido al bromo en el haloalcano es un átomo de carbono secundario y el Br^- es una base muy débil y un buen grupo saliente. El CH_3CH_2OH es un base muy débil y también un nucleófilo débil. El disolvente es prótico polar. Con esta información, llegamos a la conclusión que se producirán las reacciones S_N1 y E1 (*véase* la Figura 27.13). La primera etapa en ambos mecanismos S_N1 y E1 es la formación del carbocatión:

(*R*)-2-bromo-3-metilbutano

Una vez que se forma el carbocatión, puede producirse una sustitución o una eliminación. Las etapas implicadas en las sustitución son las siguientes:

$$CH_3CH_2\ddot{O}H + H_3C(H)C^+{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow H_3CH_2C{-}\overset{+}{O}(H){-}C(H)(CH_3){-}CH(CH_3)_2$$

(*R*) y (*S*)

$$CH_3CH_2\ddot{O}H + H_3CH_2C{-}\overset{+}{O}(H){-}C(H)(CH_3){-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow H_3CH_2C{-}\ddot{O}{-}C(H)(CH_3){-}CH(CH_3)_2 + CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$$

(*R*) y (*S*)

En el diagrama anterior, se muestra el nucleófilo atacando al carbocatión desde arriba pero puede atacar desde arriba o desde abajo. Como consecuencia, se obtienen ambos estereoisómeros (*R*) y (*S*).

A continuación se muestran las etapas implicadas en la eliminación. La reacción de eliminación produce dos alquenos. El producto mayoritario es el alqueno más sustituido.

$$H_2C(H){-}\overset{+}{C}H{-}C(H)(CH_3)_2 + CH_3CH_2\ddot{O}H \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH(CH_3)_2 \text{ o } CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3 + CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$$

3-metil-1-buteno (producto minoritario de eliminación)

2-metil-2-buteno (producto mayoritario de eliminación)

Conclusión

Como se muestra en **(a)** la desprotonación del CH_3CH_2OH no se puede producir de forma efectiva si se utiliza NaOH. Sin embargo, sí se puede producir utilizando $NaNH_2$. El pK_a del NH_3 es aproximadamente 34, de forma que el pK_b para el NH_2^- es aproximadamente $14 - 34 = -20$. Para el apartado **(b)**, recuerde que un carbocatión, puede sufrir una reordenación (*véase* ¿Está preguntándose... 27.2). Como consecuencia, se obtiene una variedad de productos por las reacciones de sustitución y eliminación que implican alcoholes secundarios y terciarios. Estudiaremos esta complicación.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga los productos de las siguientes reacciones. Si es adecuado, sugiera un mecanismo por el que transcurre la reacción, utilizando flechas para indicar el movimiento de los electrones.

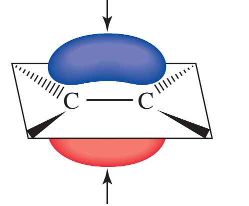
(a) (*R*)-2-butanol $\xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7}$ **(b)** 1-propanol $\xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4\text{ conc.}}$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga los productos de las siguientes reacciones. Si es adecuado, sugiera un mecanismo por el que transcurre la reacción, utilizando flechas para indicar el movimiento de los electrones.

(a) 3-metil-1-butanol + yoduro de hidrógeno $\longrightarrow$ **(b)** 2-metil-2-propanol + sodio $\longrightarrow$

27.5 Introducción a las reacciones de adición: reacciones de los alquenos

En las secciones anteriores, nos centramos en las reacciones que implican bases de Lewis o nucleófilos en las que el par de electrones cedido era un par de electrones solitario. En esta sección, nos centramos en algunas reacciones de alquenos, como $(CH_3)_2C{=}CH_2$ en las que el enlace π en estas moléculas actúa como base de Lewis o nucleófilo.



▲ FIGURA 27.17
Representación esquemática del enlace π de un alqueno
Cada uno de los átomos de carbono tiene hibridación sp^2 y forma tres enlaces σ. Los enlaces σ se muestran mediante la notación de cuñas continuas y discontinuas. El enlace π de un alqueno sitúa la densidad electrónica por encima y por debajo del plano de los átomos unidos a los átomos de carbono por enlace σ.

La reacción característica de los alquenos (y alquinos) es la adición de dos sustituyentes, X e Y, a cada uno de los carbonos del doble o triple enlace. Esta sección está dedicada principalmente a las reacciones de adición de los alquenos. La ecuación general para la adición de X—Y a un alqueno es la siguiente.

$$\rangle C{=}C\langle + X{-}Y \longrightarrow -\underset{X}{\overset{|}{C}}-\underset{Y}{\overset{|}{C}}- \qquad (27.7)$$

La región reactiva en un alqueno es el enlace π. Como se ilustra en la Figura 27.17, el enlace π entre los dos carbonos en un alqueno sitúa una densidad de carga alta por encima y por debajo del plano de los átomos enlazados a los átomos de carbono con hibridación sp^2. Los electrones en el enlace π no están tan localizados como los electrones en los enlaces σ y se dirigen hacia los átomos electrófilos. Una característica común de las reacciones que se discuten en esta sección es la transferencia de densidad electrónica desde el enlace π de un alqueno a un electrófilo.

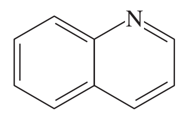
Adición de hidrógeno: hidrogenación

La adición de H_2 al doble enlace de un alqueno produce un alcano. La reacción es muy lenta a menos que se utilice un catalizador metálico finamente dividido como Ni, Pd, Pt o Rh. La ecuación para la hidrogenación del propeno, $CH_3CH{=}CH_2$, utilizando metal Pt como catalizador se da a continuación:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_3$$

En el Capítulo 23 se mostró una representación esquemática del mecanismo de esta reacción (Figura 23.3). La hidrogenación catalítica de los alquenos es un proceso industrial importante. Hay otras reacciones de los alquenos que son más útiles para la síntesis de compuestos orgánicos.

La hidrogenación de los alquinos es similar a la de los alquenos. La hidrogenación de un alquino catalizada por un metal, también produce un alcano, a no ser que se utilice un catalizador especial denominado catalizador de Lindlar. Este catalizador consiste en sulfato de bario recubierto con paladio metálico y «envenenado» con quinolina, un compuesto heterocíclico aromático mostrado al margen. Con el catalizador de Lindlar, la actividad catalítica del paladio disminuye y la hidrogenación del alquino se para en el alqueno. Las ecuaciones químicas que se dan a continuación son para la hidrogenación del 2-butino utilizando Pt como catalizador y el catalizador de Lindlar. Observe que cuando se utiliza un metal «puro» como catalizador, la hidrogenación de un alquino consume dos moles de hidrógeno por mol de alquino. Cuando se utiliza el catalizador de Lindlar, solo se obtiene el estereoisómero *cis* (Z). Los dos átomos de H se añaden desde el mismo lado.



▲ La quinolina se utiliza en el catalizador de Lindlar para rebajar la actividad catalítica del paladio metálico.

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2\,H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{de Lindlar}]{\text{Catalizador}} \overset{H_3C}{\underset{H}{\rangle}}C{=}C\overset{CH_3}{\underset{H}{\langle}}$$

isómero cis(*z*) solamente

Adición de haluros de hidrógeno (HX)

La adición de HX a un alqueno puede represetarse por la siguiente ecuación general:

$$\underset{\text{Alqueno}}{\rangle C{=}C\langle} + \underset{\text{Haluro de hidrógeno}}{\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{X}} \longrightarrow \underset{\text{Haloalcano}}{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}X} \qquad (27.8)$$

(a)

Carbocatión 1° (menos estable)

Carbocatión 3° (más estable)

(b)

Producto mayoritario

Carbocatión 3°

▲ FIGURA 27.18
Mecanismo para la adición electrófila del HBr al 2-metil-1-propeno
(a) El alqueno actúa como un nucleófilo y ataca al átomo de hidrógeno parcialmente positivo del HBr. En principio, el átomo de H puede añadirse a un átomo de carbono del doble enlace, pero hay una fuerte preferencia por la adición al átomo de carbono menos sustituido. Si se añade H al átomo de carbono menos sustituido, el carbocatión resultante es más estable.
(b) El ion Br^- ataca al átomo de carbono positivo del carbocatión.

El mecanismo de la reacción consiste en dos etapas, como se ilustra en la Figura 27.18 para la reacción del $(CH_3)_2C{=}CH_2$ y HBr.

En la primera etapa (Figura 27.18a) el átomo de H parcialmente positivo se añade a uno de los átomos de carbono del doble enlace. Esta etapa produce un carbocatión. En principio, el átomo de H puede añadirse a cualquiera de los átomos de carbono, pero en la práctica, se añade preferentemente al átomo de carbono menos sustituido. Cuando el H se añade al carbono menos sustituido, la carga positiva del carbocatión termina en el átomo de carbono que sea más capaz de estabilizar la carga positiva, es decir, el carbono más sustituido. (Recuerde que los grupos alquilo ayudan a estabilizar un carbocatión.) En la segunda etapa (Figura 27.18b), el ion Br^- actúa como un nucleófilo y ataca al átomo de carbono con carga positiva del carbocatión.

Cuando se añade H—X al doble enlace de un alqueno, el átomo de H se añade al átomo de carbono con menor número de grupos alquílicos.

Si la reacción se lleva a cabo en disolución acuosa, se obtiene una mezcla de productos. Para evitar esta complicación, la reacción puede llevarse a cabo haciendo burbujear HCl, HBr o HI a través del alqueno puro o llevando a cabo la reacción en un disolvente cuyas moléculas no sean nucleófilas.

27.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuáles son los productos mayoritario y minoritario que se obtienen en la reacción de (*E*)-3-metil-2-penteno con HBr?

Adición de agua: Hidratación

La adición de H_2O a un alqueno se representa por la siguiente ecuación general. Se forma un alcohol.

$$\mathrm{>C{=}C<} + \mathrm{H{-}OH} \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} \mathrm{H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH} \tag{27.9}$$

Alqueno Agua Alcohol

La reacción solo se puede producir en medio ácido y puede llevarse a cabo en una mezcla de H_2SO_4 y H_2O (normalmente 50% de H_2SO_4 en volumen). El mecanismo es similar al indicado previamente para la adición de HX a un alqueno. Implica la formación de un carbocatión seguido por un ataque nucleófilo. En la Figura 27.19 se muestra este mecanismo para la reacción de $(CH_3)_2C{=}CH_2$ y H_2O**.** En medio ácido, hay un exceso de iones H_3O^+ y estos iones son la fuente del electrófilo H^+. En la primera etapa, un átomo de H^+ del H_3O^+ se añade al carbono que tiene menor número de átomos de H, formándose un carbocatión (Figura 27.19a). En la segunda etapa, una molécula de agua actúa como un nucleófilo y ataca al carbono cargado positivamente del carbocatión (Figura 27.19b). En la tercera etapa, se elimina un protón produciendo un alcohol (Figura 27.19c).

27.5 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

La hidratación de (*E*)-2-buteno, ¿produciría exclusivamente (*R*)-2-butanol, (*S*)-2-butanol, o una mezcla de los enantiómeros (*R*) y (*S*)? Justifique la respuesta.

(a) $(H_3C)_2C{=}CH_2 + H_3O^+ \longrightarrow (H_3C)_2\overset{+}{C}{-}CH_3 + H_2O$

(b) $(H_3C)_2\overset{+}{C}{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow (H_3C)_2C(CH_3){-}\overset{+}{O}H_2$

(c) $(H_3C)_2C(CH_3){-}\overset{+}{O}H_2 + H_2O \longrightarrow (H_3C)_2C(CH_3){-}OH + H_3O^+$

▶ FIGURA 27.19
Mecanismo para la adición del H_2O al 2-metil-1-propeno catalizada por un ácido
(a) En disolución ácida, un átomo de H de un ion H_3O^+ puede unirse a un carbono del doble enlace de un alqueno. Como se vió en el texto, hay un preferencia para la adición del átomo de H al átomo de carbono menos sustituido. El otro carbocatión que puede formarse en esta a etapa es menos estable y no se muestra.
(b) Una molécula de agua ataca a un carbocatión formando un alcohol protonado.
(c) El alcohol protonado transfiere un protón a una molécula de agua.

Adición de halógenos: Halogenación

Cuando un halógeno, representado por X_2, se añade a un doble enlace de un alqueno, el producto es un dihaluro. Los átomos de halógeno están enlazados a carbonos adyacentes. Un haluro de este tipo es un **dihaluro vecinal**. (Cuando dos átomos de halógeno se unen a un mismo carbono el compuesto es un **dihaluro geminal**.)

La ecuación general para la adición de X_2 a un alqueno se muestra en la Ecuación (27.10):

$$\text{C}{=}\text{C} + \text{X}{-}\text{X} \xrightarrow{CHCl_3} {-}\text{C(X)}{-}\text{C(X)}{-} \quad (X = Cl \text{ o } Br) \tag{27.10}$$

Alqueno Halógeno Dihaluro vecinal

La reacción anterior se produce rápidamente a temperatura ambiente cuando el halógeno es Cl_2 o Br_2. Debe emplearse un disolvente no acuoso, como el $CHCl_3$ o CCl_4 para impedir la formación de otros productos, incluyendo los alcoholes. El mecanismo de adición de X_2 a un alqueno es muy diferente a los mecanismos considerados previamente para la adición de HX y H_2O. La primera etapa del mecanismo es la formación de un **ion halonio puente** en lugar de un carbocatión (Figura 27.20a). En el ion halonio, el átomo de halógeno está enlazado a dos átomos de carbono y es el átomo que lleva la carga positiva. Observe que tanto los átomos de carbono como el átomo de halógeno en el ion halonio tienen sus octetos completos. Observe también el movimiento de los electrones que se produce en la formación del ion halonio. El par de electrones del enlace π en el alqueno está dirigido hacia el átomo de cloro. Cuando ocurre esto, un par de electrones de un átomo de cloro se dirige hacia uno de los átomos de carbono y el enlace Cl—Cl se rompe. En la siguiente etapa (Figura 27.20b), un ion Cl^- ataca a un átomo de carbono en el puente desde la parte posterior porque el puente bloquea los átomos de carbono para un ataque frontal.

27.6 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Aplique las ideas anteriores a la bromación del ciclopenteno. ¿Cuál es el producto obtenido en esta reacción? Especifique la estereoquímica si es relevante.

Los ácidos carboxílicos y sus derivados son compuestos orgánicos importantes. Son muy abundantes en la naturaleza y los sistemas biológicos y son muy utilizados en síntesis orgánica. Las reacciones de estos compuestos y sus mecanismos, se estudian en la Sección 27C, *Ácidos carboxílicos y sus derivados: mecanismo de adición-eliminación*, en la página web de MasteringChemistry (www.masteringchemistry.com).

MasteringCHEMISTRY

(a) H_3C, H, C=C, H_3C, CH_3, :Cl—Cl: → H_3C, H, C—C, H_3C, CH_3, Cl+ + :Cl:⁻

Ion cloronio

(b) H_3C, H, C—C, H_3C, CH_3, Cl+, :Cl:⁻ → H_3C, Cl, CH_3, C—C, H_3C, Cl, CH_3

Dihaluro vecinal

◀ FIGURA 27.20
Mecanismo para la cloración del 2-metil-1-propeno
(a) Un átomo de cloro se añade al alqueno enlazándose simultáneamente a ambos átomos de carbono del doble enlace. La estructura que se forma en esta etapa se denomina ion cloronio. Observe que el átomo de cloro forma un puente entre dos átomos de carbono y es el átomo que lleva la carga positiva. **(b)** En la segunda etapa, un Cl^- ataca a uno de los átomos de carbono del puente por la parte posterior. Se forma un dihaluro vecinal.

27.6 Sustitución electrófila aromática

En la sección anterior vimos que los alquenos sufren normalmente reacciones de adición en las que los sustituyentes se unen a un doble enlace carbono-carbono. Como con frecuencia representamos la estructura del benceno con un anillo de seis miembros con enlaces sencillos y dobles alternados, se podría pensar que el benceno debería dar también reacciones de adición, en las que los sustituyentes se añadan a uno de los enlaces dobles. Como se ilustra a continuación, el benceno no sufre reacciones de adición.

+ X—Y

No se produce la adición

X

Y

Benceno (aromático)

Producto de la adición hipotética (no aromático)

El benceno y sus derivados normalmente reaccionan con electrófilos en reacciones de sustitución. La ecuación general para la reacción del benceno y especies electrófilas, E—Y, es la que se muestra a continuación:

H + E—Y (δ^+ δ^-) → E + H—Y **(27.11)**

La reacción es una **reacción de sustitución electrófila** porque uno de los átomos de hidrógeno del benceno, es sustituido o reemplazado por un electrófilo, E. El mecanismo se muestra en la Figura 27.21 y tiene dos etapas. En la primera etapa, el electrófilo acepta un par de electrones del sistema π del anillo del benceno para formar un carbocatión, $C_6H_6E^+$, denominado **ion arenio**. En la segunda etapa el ion arenio pierde un protón. En resumen, a la sustitución aromática electrófila le sigue una secuencia de adición-eliminación. Observe que en la segunda etapa, el Y^- actúa como una base y ataca al átomo de H del carbono que está unido a E. Se puede pensar (pero no es correcto), que el Y^- actúa como un nucleófilo y ataca al átomo de carbono con carga positiva del ion arenio. El Y^- no ataca al carbono positivo por dos razones. Primero, la carga positiva del ion arenio no está localizada en un carbono determinado. Está compartida por igual por tres carbonos, como se indica en la Figura 27.22, y por tanto estos átomos de carbono solo son parcialmente positivos. En segundo lugar, y lo que es más importante, si el Y^- ataca y forma un enlace con uno de los carbonos parcialmente positivos, el producto resultante no es aromático y por tanto es mucho menos estable.

Son posibles varias sustituciones electrófilas aromáticas, cada una de las cuales implica una especie electrófila diferente. Examinaremos algunos casos, considerando especialmente los métodos utilizados para generar el electrófilo.

H E—Y (δ^+ δ^-) → + H E + :Y^-

(a)

+ H E + :Y^- → E + HY

(b)

▶ FIGURA 27.21
Mecanismo general para la sustitución electrófila aromática del benceno
(a) El electrófilo acepta un par de electrones y forma un enlace con un átomo de carbono en el anillo de benceno. Se pierde la aromaticidad del anillo.
(b) Se elimina un protón del carbocatión, restableciendo la aromaticidad del anillo.

▲ FIGURA 27.22
Tres estructuras equivalentes que contribuyen al $C_6H_6E^+$
Hay tres estructuras equivalentes que contribuyen al carbocatión $C_6H_6E^+$. La carga positiva es compartida por igual por los tres átomos de carbono del anillo.

Nitración: Sustitución de —H por —NO_2

Para sustituir un átomo de H del benceno por un grupo nitro, —NO_2, se trata el benceno con una mezcla de ácidos sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3). La reacción de H_2SO_4 y HNO_3 produce un ion nitronio, NO_2^+:

$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow O{=}N^+{=}O + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$

El mecanismo de la nitración del benceno implica dos etapas. En la primera etapa, el átomo de nitrógeno del ion nitronio acepta un par de electrones del sistema π del anillo de benceno. Se forma un enlace carbono-nitrógeno:

En la segunda etapa, el ion arenio se desprotona por el HSO_4^-, produciendo nitrobenceno:

Nitrobenceno

Halogenación

El benceno se puede convertir en clorobenceno o bromobenceno por tratamiento del benceno con Cl_2 o Br_2 en presencia de un catalizador adecuado. Las ecuaciones químicas para estas conversiones se muestran a continuación:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

En estas reacciones, el catalizador reacciona con el Cl_2 o Br_2 para formar una especie intermedia que reacciona con el benceno. Por ejemplo, el Cl_2 y el $AlCl_3$ reaccionan de la siguiente manera:

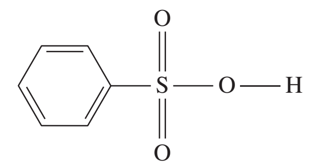
$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow Cl{-}Cl^+{-}Al^-Cl_3 \longrightarrow Cl^+ + AlCl_4^-$$

Después de la formación de $Cl^+AlCl_4^-$, la cloración del benceno continúa de la siguiente manera:

$$C_6H_6 + :\ddot{Cl}^+\ AlCl_4^- \longrightarrow [C_6H_6Cl]^+ + AlCl_4^-$$

$$[C_6H_6Cl]^+ + AlCl_4^- \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl + AlCl_3$$

Son posibles otras muchas sustituciones. Por ejemplo, el tratamiento de benceno con ácido sulfúrico concentrado o *ácido sulfúrico fumante* (SO_3 en H_2SO_4 concentrado) sustituye un átomo de hidrógeno por el grupo $-SO_3H$ para dar ácido bencenosulfónico (*véase* el Ejercicio 38), o un grupo acilo, RC=O.



Ácido bencenosulfónico

Sustituyentes orientados a las posiciones orto y para, y sustituyentes orientados a meta

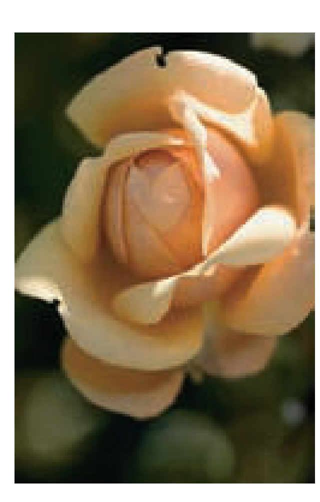
La sustitución de un átomo de H del benceno por un átomo o grupo sencillo, X, puede ocurrir en cualquiera de las seis posiciones del anillo. Se dice que las seis posiciones son equivalentes. Si en el C_6H_5X, se sustituye un átomo de H por un grupo Y, surge la siguiente cuestión: ¿a cuál de las cinco posiciones restantes va el grupo Y? Si todas las posiciones del anillo de benceno fueran equivalentes, la distribución de los productos sería puramente estadística. Es decir, Y puede estar sustituido en cinco posiciones posibles y se obtendría el 20% de cada una de ellas. Puesto que dos posiciones conducen a un isómero *orto* y dos conducen a un isómero *meta*, se esperaría una distribución de productos del 40% de orto, 40% de meta y 20% de para:

$C_6H_5X \xrightarrow{Y}$ 40% orto ($\frac{2}{5}$) + 40% meta ($\frac{2}{5}$) + 20% para ($\frac{1}{5}$)

El siguiente esquema describe los productos que se obtienen por la nitración seguida por la cloración (reacción 27.12) y la cloración seguida por la nitración (reacción 27.13). Muestra que la sustitución *no es al azar*. El grupo $-NO_2$ orienta al Cl hacia una posición meta. En la reacción (27.12) casi no se forman los isómeros *orto* o *para*. Por otro lado, el grupo Cl, orienta a posiciones *orto* o *para*. En la reacción (27.13) prácticamente no se forma el isómero *meta*.

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} m\text{-}ClC_6H_4NO_2\ (98\%) \qquad \textbf{(27.12)}$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} o\text{-}ClC_6H_4NO_2\ (30\%) + p\text{-}ClC_6H_4NO_2\ (70\%) \qquad \textbf{(27.13)}$$


▲ Una rosa China tiene el aroma del té negro, principalmente debido al 1,3-dimetoxi-5-metilbenceno, un derivado del benceno.

Si un grupo orienta a posiciones *orto, para* o *meta* depende de la alteración producida por el sustituyente en la distribución electrónica del anillo bencénico. Como resultado, el ataque de un segundo grupo, es más probable en una posición que en otra. El examen de muchas reacciones conduce al siguiente a la siguiente clasificación:

Grupos que orientan a orto, para: $—NH_2$, —OR, —OH, —OCOR, —R, —X (X = halogen) (del más fuerte al más débil)

Grupos que orientan a orto, para: $—NO_2$, —CN, $—SO_3H$, —CHO, —COR, —COOH, —COOR (del más fuerte al más débil)

Cuando están presentes dos grupos del mismo tipo, (ambos orientando -*o*, -*p* o ambos orientando -*m*), el que orienta más fuerte gana. Cuando dos grupos de diferente tipo están presentes, (uno orientando -*o*, -*p* y uno orientando -*m*), entonces el que orienta -*o*, -*p* dirige la reacción.

EJEMPLO 27.7 Predicción de los productos de una reacción de sustitución aromática

Prediga los productos de la mononitración de

OH, NO_2

Planteamiento

Los grupos son diferentes y por tanto, predomina el que orienta -*o*, -*p* (— OH).

Resolución

Como el grupo —OH es un grupo que orienta a -*o*, -*p* y dirige la reacción, se esperan los siguientes productos:

2,6-dinitrofenol

2,4-dinitrofenol

Conclusión

En el siguiente diagrama, se muestra el flujo de densidad electrónica que se produce durante la formación de 2,4-dinitrofenol:

$+ \; H_2SO_4$

EJEMPLO PRÁCTICO A: Prediga el producto (o productos) de la mononitración del benzaldehido, C_6H_5CHO.

EJEMPLO PRÁCTICO B: Prediga el producto (o productos) de la mononitración del 1,3-diclorobenceno.

27.7 Reacciones de los alcanos

Los hidrocarburos saturados tienen poca afinidad por la mayor parte de los reactivos químicos. Son sustancias no polares, son insolubles en agua y no reaccionan con los ácidos, bases ni agentes oxidantes. La reacción más común de los alcanos es la reacción con oxígeno. Los alcanos arden; la *oxidación* de los hidrocarburos es importante porque es la base de su aplicación como combustibles. Por ejemplo, el octano reacciona con el oxígeno de la siguiente manera:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -5{,}48 \times 10^3\ kJ/mol^{-1}$$ **(27**

Sin embargo, los alcanos reaccionan con los halógenos en ciertas condiciones. Por ejemplo, a temperatura ambiente los alcanos reaccionan solo lentamente con los halógenos, pero a temperaturas más altas, y especialmente en presencia de luz, se produce la halogenación. La reacción entre un alcano y un halógeno es una reacción de sustitución en la que un átomo de halógeno sustituye a un átomo de hidrógeno. Por ejemplo, en la siguiente reacción, un átomo de cloro sustituye a un átomo de hidrógeno en el metano:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{luz}]{\text{calor o}} CH_3Cl + HCl \qquad \textbf{(27.15)}$$

La sustitución tiene lugar mediante una *reacción en cadena*, escrita a continuación para la cloración del metano. (Solo se muestran los electrones implicados en la ruptura o formación del enlace.)

Iniciación: $Cl{:}Cl \xrightarrow[\text{luz}]{\text{calor o}} 2\,Cl\cdot$

Propagación: $H_3C{:}H + Cl\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + H{:}Cl$

$H_3C\cdot + Cl{:}Cl \longrightarrow H_3C{:}Cl + Cl\cdot$

Terminación: $Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl{:}Cl$

$H_3C\cdot + Cl\cdot \longrightarrow H_3C{:}Cl$

$H_3C\cdot + H_3C\cdot \longrightarrow H_3C{:}CH_3$

La reacción se inicia cuando algunas moléculas de Cl_2 absorben suficiente energía como para disociarse en átomos de Cl (representados arriba como $Cl\cdot$). Los átomos de Cl colisionan con las moléculas de CH_4 para formar *radicales libres* metilo ($H_3C\cdot$), que se combinan con las moléculas de Cl_2 para formar moléculas de CH_3Cl. Cuando alguna o todas las reacciones anteriores consumen los radicales libres presentes, la reacción se para. La etapa de iniciación se produce con mucha menos frecuencia que las de propagación. Por ejemplo, la disociación de una única molécula de Cl_2 probablemente produce miles de reacciones de cloración.

En la cloración del metano se obtiene una mezcla de productos, no solo CH_3Cl. Por ejemplo, los radicales $H_3C\cdot$ se pueden combinar para formar moléculas de CH_3CH_3. También como el átomo de Cl es muy reactivo, puede eliminar un átomo de hidrógeno de cualquier molécula en el sistema. Si un átomo de Cl elimina un átomo de hidrógeno de una molécula de CH_3Cl, se formará un radical $H_2ClC\cdot$. Entonces el radical $H_2ClC\cdot$ puede reaccionar con una molécula de Cl_2 o un átomo de Cl para dar diclorometano, CH_2Cl_2 (cloruro de metileno, un disolvente utilizado para eliminar pinturas). También se formarán productos más halogenados, como triclorometano (cloroformo, un disolvente y fumigante) y tetraclorometano (tetracloruro de carbon, un disolvente).

27.7 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

En la cloración del metano también se forman pequeñas cantidades de cloroetano. Sugiera cómo puede producirse el cloroetano.

No todos los halógenos presentan la misma reactividad con el metano. El yodo no es muy reactivo y el flúor reacciona de forma explosiva con el metano a menos que se tomen precauciones especiales.

$$I_2 \ll Br_2 < Cl_2 \ll F_2$$
$$\xrightarrow[\text{Reactividad creciente con el } CH_4]{}$$

¿Cómo podemos explicar esta tendencia en las reactividades? Vamos a comparar los cambios de energía implicados en las etapas de propagación (Tabla 27.4).

La energía de activación para la eliminación del hidrógeno es menor para el flúor (solo 5 kJ/mol) y bastante mayor para el yodo (140 kJ mol^{-1}). Así, la velocidad de eliminación del hidrógeno es mayor para el flúor y menor para el yodo. Sin embargo las energías de activación no nos dan toda la información. La variación de entalpía del proceso de halogenación también juega su papel. Por ejemplo, el calor desprendido en las etapas de propagación no se disipa inmediatamente por los alrededores y es absorbido por el sistema reaccionante provocando un aumento de temperatura. Cuanto mayor es la cantidad de calor desprendido, mayor es la elevación de temperatura y mayor la velocidad de halogenación. Para la fluoración del metano, las etapas de propagación desprenden una gran cantidad de calor ($\Delta H° = -432$ kJ mol^{-1}), conduciendo finalmente a un gran aumento de la velocidad de halogenación, mientras que en la yodación del metano, las etapas de propagación absorben calor.

Igual que los halógenos, también los átomos de hidrógeno de una molécula muestran diferentes reactividades. Considere, por ejemplo, la bromación del metilpropano:

$$H_3C{-}CH(CH_3){-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{luz}]{\text{calor o}} H_3C{-}CH(CH_3){-}CH_2Br \;\text{ o }\; H_3C{-}CBr(CH_3){-}CH_3 + HBr$$

Metilpropano — 1-bromo-2-metilpropano (<1%) — 2-bromo-2-metilpropano (>99%)

El metilpropano tiene dos tipos de átomos de H. Los átomos de H escritos en azul son átomos de H primarios (*véase* la Figura 26.4) y el átomo de H escrito en rojo es un átomo de H terciario. Desde un punto de vista estadístico se esperaría que el producto mayoritario fuera el 1-bromo-2-metilpropano. (Hay nueve átomos de H primarios pero solo un átomo de H terciario.) Si embargo el producto mayoritario es el que se forma cuando se sustituye el átomo de H terciario. Más adelante se resume la selectividad del bromo para diferentes átomos de H. (El cloro es más reactivo y no es tan selectivo como el bromo.)

TABLA 27.4 Energías de activación y variaciones de entalpía en la halogenación del metano

	Fluoración		Cloración		Bromación		Iodación	
	E_a	$\Delta H°$	E_a	$\Delta H°$	E_a	$\Delta H°$	E_a	$\Delta H°$
$CH_4 + X\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HX$	5,0	−130	16	8	78	74	140	142
$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$	≈0	−302	≈0	−109	≈0	−100	≈0	−89
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$		−432		−101		−26		53

```
     H             H              H              C
     |             |              |              |
H —— C —— H  <  C —— C —— H  <  C —— C —— C  <  C —— C —— C
     |             |              |              |
     H             H              H              H
```

Hidrógenos metilo	Hidrógenos primarios (1°)	Hidrógenos secundarios (2°)	Hidrógenos terciarios (3°)

Reactividad creciente con el bromo →

La tendencia en las reactividades puede explicarse en función de la estabilidad de los radicales que se forman cuando se elimina un determinado átomo de H. Por ejemplo, la eliminación de un átomo de H terciario produce un radical terciario, mientras que la eliminación de un átomo de H primario, produce un radical primario. Como los carbocationes, los radicales se estabilizan por los grupos alquílicos, de forma que las estabilidades relativas de los radicales son las mismas que las de los carbocationes: $3° > 2° > 1° >$ metilo.

27.8 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuál es el producto mayoritario en la bromación de $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$?

27.8 Polímeros y reacciones de polimerización

Los *polímeros* están formados por moléculas sencillas de masas moleculares pequeñas, unidas entre sí formando moléculas extremadamente grandes. Los polímeros con masas moleculares por debajo de 20 000 u se denominan polímeros bajos y los de mayores de 20 000 u, polímeros altos.

Un polímero habitual es el *polietileno*. Como su nombre indica, su unidad básica, o monómero, es la molécula de etileno, que tiene la estructura de Lewis

```
H   H
|   |
C = C
|   |
H   H
```

Podemos imaginar que la polimerización del etileno empieza con la «apertura» de los dobles enlaces de las moléculas de etileno.

```
 H   H
 |   |
·C — C·
 |   |
 H   H
```

Después, en el fragmento molecular resultante (radical), cada átomo de C forma un enlace covalente sencillo con un átomo de C de otro fragmento molecular y así sucesivamente, formando la estructura que se muestra a continuación:

```
       H   H   H   H   H   H
       |   |   |   |   |   |
··· — C — C — C — C — C — C — ···
       |   |   |   |   |   |
       H   H   H   H   H   H
```

En la siguiente notación, el monómero unidad está encerrado entre corchetes y el subíndice *n* representa el número de monómeros presentes en la *macromolécula* final. Normalmente, *n*, puede ser de varios cientos o miles.

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \\ |\qquad | \\ -\mathrm{C}-\mathrm{C}- \\ |\qquad | \\ \mathrm{H}\quad\mathrm{H} \end{array}\right]_n$$

Otro polímero en el que las unidades monoméricas se unen extremo con extremo es el *látex*, el caucho natural:

$$\sim CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-\left[CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2\right]_n-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2\sim$$

Caucho

Los primeros productos de caucho tenían un uso limitado porque eran pegajosos con calor y rígidos con frío. En 1839, Charles Goodyear descubrió accidentalmente que calentando una mezcla de azufre-caucho, podía obtenerse un producto que era más fuerte, más elástico y más resistente al calor y al frío que el caucho natural. Este proceso ahora se denomina vulcanización (por *Vulcano*, el dios romano del fuego). El objetivo de la vulcanización es formar *puentes de unión* entre las largas cadenas de polímero. A continuación se muestra un ejemplo de puentes de unión a través de dos átomos de azufre:

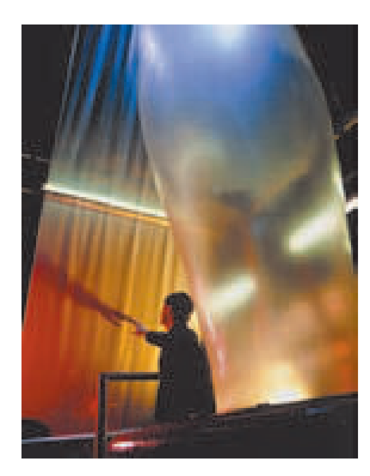
$$\begin{array}{l} \cdots CH_2-C(CH_3){=}CH-CH-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2\cdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \cdots CH_2-C(CH_3){=}CH-CH-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2\cdots \end{array}$$

Los polímeros son productos habituales en el mundo moderno. El nylon, uno de los primeros polímeros desarrollados es como una seda artificial y se utiliza para fabricar ropa, cuerdas y embarcaciones. El polímero teflón, contiene flúor (politetrafluoroetileno) se utiliza en cacerolas y sartenes antiadherentes. El cloruro de polivinilo (PVC) se utiliza en envoltorios de comida, casas, tuberías y losetas. La industria de toda clase de polímeros está en auge. Se ha estimado que alrededor de la mitad de todos los químicos trabajan con polímeros. Son de particular interés las reacciones utilizadas para la obtención de los polímeros. Vamos a revisar los principales tipos de reacciones de polimerización.

Polimerización en cadena

◀ Las moléculas de un *polí*mero se forman uniendo moléculas simples llamadas *monó*meros.

Los monómeros con enlaces dobles carbono-carbono suelen experimentar **polimerización por reacción en cadena**. El resultado neto es que los dobles enlaces se abren y las unidades monoméricas se unen a cadenas que van creciendo. Al igual que para otras reacciones en cadena, el mecanismo incluye tres etapas características: iniciación, propagación y terminación. Ilustremos este mecanismo con la formación del polímero polietileno a partir del monómero etileno (eteno). La clave de la reacción de polimerización es el iniciador que es un radical libre. En la reacción (27.16) se disocia un peróxido orgánico en dos radicales peroxi. Los radicales se unen a los enlaces dobles de las moléculas de etileno y forman intermedios que son radicales. Estos intermedios radicales atacan más moléculas de etileno y se forman nuevos intermedios cada vez más largos como en la reacción (27.17). Las cadenas terminan de crecer como resultado de reacciones como la



▲ Extrusión de una película de polietileno.

(27.18) y (27.19).

Iniciación: $$R-O:O-R \longrightarrow 2\,R-O\cdot \quad \text{(27.16)}$$
un peróxido orgánico

seguido por

$$CH_2{=}CH_2 + RO\cdot \longrightarrow R-O-CH_2-CH_2\cdot$$

Propagación: $$ROCH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \quad \text{(27.17)}$$

$$RO(CH_2)_3CH_2\cdot + CH_2{=}H_2 \longrightarrow RO(CH_2)_5CH_2\cdot$$

Terminación: $$RO(CH_2)_xCH_2\cdot + RO\cdot \longrightarrow RO(CH_2)_xCH_2OR \quad \text{(27.18)}$$

o

$$RO(CH_2)_xCH_2\cdot + RO(CH_2)_yCH_2\cdot \longrightarrow RO(CH_2)_xCH_2CH_2(CH_2)_yOR \quad \text{(27.19)}$$

En la Tabla 27.5 se incluyen varios polímeros formados por polimerización en cadena.

Observe que las etapas de terminación, las reacciones (27.18) y (27.19), producen un polímero con grupos —OR en los extremos de la cadena. Los grupos —OR no tienen efecto en las propiedades del polímero porque el polímero tiene cientos, posiblemente miles de unidades monoméricas y los grupos —OR solo se encuentran en los extremos de cada cadena de polímero. La cadena larga de unidades monoméricas es lo que confiere al polímero sus propiedades particulares y el grupo solo sirve para iniciar la reacción y terminar las cadenas de polímeros.

Polimerización por etapas

En la **polimerización por etapas**, también denominada *polimerización de condensación*, los monómeros suelen tener dos o más grupos funcionales que reaccionan para unir las dos moléculas. Esto suele traer consigo la eliminación de una molécula pequeña como H_2O. Al contrario que la polimerización en cadena, en la que la reacción de un monómero puede tener lugar solamente en el extremo de la cadena creciente de polímero, en la polimerización por etapas cualquier pareja de monómeros tiene libertad para unirse en un *dímero*; un dímero puede unirse con un monómero formando un *trímero*; dos dímeros pueden unirse formando un *tetrámero* y así sucesivamente. La polimerización por etapas tiende a transcurrir lentamente y solo produce polímeros de masas moleculares moderadamente altas (menos de 10^5 u). En la reacción siguiente se muestra la formación del poli(tereftalato de etileno), dacron. En la Tabla 27.6 se incluyen varios polímeros formados por este método.

TABLA 27.5 Polímeros producidos por reacción de polimerización en cadena

Nombre	Monómero	Polímero	Usos
Polietileno	$CH_2{=}CH_2$	$-\!\left(CH_2-CH_2\right)_n\!-$	Bolsas, botellas, tubos, película transparente para empaquetar
Polipropileno	$CH_2{=}CHCH_3$	$\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}\right)_n$	Material de laboratorio y del hogar, césped artificial, mascarillas quirúrjicas, juguetes
Poli(cloruro de polivinilo) PVC	$CH_2{=}CHCl$	$\left(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}\right)_n$	Botellas, losetas, envoltorios de alimentos, tuberías, mangueras
Poli(tetrafluoroetileno), Teflón	$CF_2{=}CF_2$	$-\!\left(CF_2-CF_2\right)_n\!-$	Rodamientos, aislamientos, superficies antiadherentes, juntas, materiales industriales
Poliestireno	$CH_2{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}$	$\left(CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}\right)_n$	Empaquetado, puertas de frigoríficos, tazas, moldes para cubos de hielo y termos (como espuma)

TABLA 27.6 Polímeros producidos por reacción de polimerización por etapas

Nombre	Monómero	Polímero	Usos
Poli(tereftalato de etilenglicol) (Dacron)	$HOCH_2CH_2OH$ y $HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$	$\left[{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\right]_n$	Tejidos industriales, cordeles y cuerdas, mangueras para incendios, recipientes de plástico
Poli(hexametileneadipamida) nylon 66	$H_2N(CH_2)_6NH_2$ y $HOOC(CH_2)_4COOH$	$\left[{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\right]_n$	Lencería, cuerdas, hilo de neumáticos, paracaídas, venas artificiales
Poliuretano	$HO(CH_2)_4OH$ y $OCN(CH_2)_6NCO$	$\left[{-}O{-}(CH_2)_4O{-}\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}{-}\overset{H}{\overset{\vert}{N}}{-}(CH_2)_6\overset{H}{\overset{\vert}{N}}{-}\underset{O}{\underset{\Vert}{C}}{-}\right]_n$	Fibras expandidas, cerdas de cepillos, cojines y colchones (como espuma)

$$HO{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}\boxed{OH + H}{-}O{-}CH_2CH_2{-}O{-}\boxed{H + HO}{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}OH \ldots$$

ácido tereftálico — etilenglicol — ácido tereftálico

$$\longrightarrow \left[{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\right]_n + 2n\,H_2O$$

poli(tereftalato de etilenglicol)
(Dacron)

Estereoespecificidad de los polímeros

Las propiedades físicas de un polímero dependen de varios factores, como la longitud media (masa molecular promedio) de las cadenas de polímero y la intensidad de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas. Otro factor importante es la posible cristalinidad de las cadenas de polímero, es decir, si hay una geometría y un espaciado regular de los átomos entre las cadenas de polímero. En general, los polímeros amorfos se parecen al vidrio o tiene aspecto de goma. Por otra parte, una fibra resistente debe poseer cierta cristalinidad. Muchos polímeros poseen regiones cristalinas y regiones amorfas. La extensión relativa de cada tipo de región influye en las propiedades físicas del polímero.

La representación habitual de un polímero, por ejemplo el polipropileno, no contiene mucha información sobre la estructura del polímero:

$$\left[{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}{-}\right]_n$$

No indica la orientación de los grupos a lo largo de la cadena del polímero. Si el propileno se polimeriza por el método mostrado anteriormente para el etileno, la orientación de los grupos es al azar (Figura 27.23). Un polímero de este tipo se denomina polímero *atáctico*. Como no hay regularidad en la estructura, los polímeros atácticos son amorfos. En un polímero *isotáctico* todos los grupos $-CH_3$ tienen la misma orientación y en un polímero *sindiotáctico* los grupos $-CH_3$ tienen una orientación que se va alter-

Atáctico

Isotáctico

Sindiotáctico

▶ FIGURA 27.23
Tres representaciones de una cadena de polipropileno
En el polímero *atáctico* los grupos —CH_3 se distribuyen al azar en la cadena. En el polímero *isotáctico* todos los grupos —CH_3 se muestran hacia fuera del plano del papel. En el polímero *sindiotáctico* los grupos —CH_3 alternan su posición a lo largo de la cadena, uno hacia adelante del plano del papel, el siguiente hacia atrás y así sucesivamente.

nando a lo largo de la cadena. Debido a su regularidad estructural, los polímeros isotácticos y sindiotácticos poseen cristalinidad, y por ello son más fuertes y resistentes a los reactivos químicos que los polímeros atácticos.

En los años cincuenta, Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollaron procedimientos para controlar la orientación espacial de los grupos sustituyentes en una cadena de polímero utilizando catalizadores especiales como $(CH_3CH_2)_3Al + TiCl_4$ Este descubrimiento, que obtuvo reconocimiento con la concesión del premio Nobel en 1963, revolucionó la química de los polímeros. Mediante la polimerización estereoespecífica es posible literalmente la confección a medida de grandes moléculas.

27.9 Síntesis de compuestos orgánicos

Originalmente, todos los compuestos orgánicos fueron aislados a partir de fuentes naturales. Sin embargo, cuando los químicos desarrollaron y comprendieron el comportamiento químico de los compuestos orgánicos, empezaron a idear métodos de síntesis de compuestos a partir de materiales de partida simples. Además, algunos de los compuestos sintetizados por los nuevos métodos desarrollados, nunca se han observado en la naturaleza.

En las síntesis orgánicas, los químicos intentan transformar compuestos sencillos disponibles, en moléculas más complejas con las propiedades físicas y químicas deseadas. Algunas síntesis se diseñan para que los compuestos sean más activos biológicamente que los disponibles solo a partir de fuentes naturales y en pequeñas cantidades con un alto coste. Otros métodos de síntesis se diseñan para obtener nuevos compuestos, similares a los que existen en la naturaleza pero más potentes en su actividad biológica como los medicamentos.

El método de un químico orgánico sintético consiste en aplicar el conocimiento de una gran variedad de tipos y mecanismos de reacción para idear un esquema de síntesis que ensamble moléculas sencillas en estructuras más complejas. La Figura 27.24 resume algunas de las transformaciones químicas entre grupos funcionales considerados en este capítulo (y en el Capítulo 26). Este resumen indica que cada tipo de reacción tiene tres componentes: los materiales de partida, los productos y los reactivos necesarios. Para cualquier reacción, se puede completar una reacción química si tenemos información sobre dos de los tres componentes de la reacción y si conocemos el tipo de reacción que convierte los materiales de partida en los productos. Por ejemplo, en la siguiente reacción de sustitución nucleófila,

$$CH_3Br + ? \longrightarrow CH_3CN + ?$$

◀ FIGURA 27.24
Transformaciones entre grupos funcionales
Resumen de las transformaciones entre grupos funcionales impotantes. Cada una de ellas requiere un determinado reactivo, como se describe en el texto o en www.masterigchemistry.com. Cuando utilice este diagrama, recuerde que no se indican los cambios en el grupo R porque estos dependen del grupo particular implicado. Los símbolos 1°, 2° y 3° indican primario, secundario y terciario, respectivamente.

vemos que se ha sustituido el grupo funcional CN por el Br. Para producir esta transformación, se necesita el nucleófilo CN^- y completamos la ecuación:

$$CH_3Br + CN^- \longrightarrow CH_3CN + Br^-$$

Una situación algo diferente y más frecuente es la representada por,

$$? + Br^- \longrightarrow CH_3Br + ?$$

donde se necesita decidir cual debe ser el electrófilo en una reacción de sustitución nucleófila, para conseguir el producto deseado, CH_3Br. El electrófilo tendrá que estar conectado al grupo saliente (por ejemplo otro átomo de halógeno) de la misma forma y en el mismo lugar que el átomo de Br debe estar en el producto. Una ecuación completa adecuada es

$$CH_3I + Br^- \longrightarrow CH_3Br + I^-$$

Vamos a aplicar el método anterior a la síntesis del etanoato de etilo comenzando solo a partir de sustancias inorgánicas y carbono (coque). Primero se descompone el compuesto en sus moléculas constituyentes, etanol y ácido etanoico, que pueden combinarse para dar el éster:

$$CH_3COOH + HOCH_2CH_3 \longrightarrow H_2O + CH_3COOCH_2CH_3$$

Por tanto necesitamos producir etanol, que puede, a su vez, convertirse en ácido etanoico:

$$HOCH_2CH_3 \xrightarrow{?} H_3COOH$$

El reactivo necesario para oxidar el etanol es $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido. Ahora necesitamos una ruta de síntesis de etanol a partir de carbono. Un reactivo inorgánico que tenemos a nuestra disposición y que contiene un grupo —OH es el agua. Por tanto, escribimos la ecuación

$$? + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_3$$

La Figura 27.24 indica que una posibilidad es la adición de agua al doble enlace del eteno en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Así, escribimos

$$H_2C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HOCH_2CH_3$$

Para continuar, hay que producir la molécula de eteno. El eteno está relacionado con el etino mediante una reacción de hidrogenación:

$$\mathrm{H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2 \xrightarrow{Pt} H_2C{=}CH_2}$$

calor y presión

Nuestra fuente de carbono es el elemento carbono y necesitamos una forma de obtener una molécula con una cadena de dos átomos de carbono. La producción de carburo de calcio y su hidrólisis para dar etino se describe en la página 1177. Hemos completado la descripción de la síntesis deseada. La estrategia descrita consiste en descomponer la molécula deseada en sus moléculas constituyentes y obtenerla utilizando las reacciones químicas disponibles. Este método se conoce como *retrosíntesis* y es el método elegido normalmente en la química orgánica de síntesis moderna.

Con frecuencia, en el diseño de un camino de síntesis, son posibles una o más rutas. Por ejemplo, en la síntesis que se acaba de describir, una de las etapas necesarias es la síntesis del etanol. Elegimos hacerlo añadiendo H_2O al doble enlace del eteno. Sin embargo, podríamos haber utilizado otro método, como la siguiente reacción de sustitución:

$$\mathrm{CH_3CH_2Cl + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Cl^-}$$

Para obtener el cloroetano necesario para esta reacción, podríamos sustituir un átomo de H por un átomo de Cl en CH_3CH_3 que, a su vez, puede producirse por hidrogenación del etino.

¿Cómo decidimos cuál es el mejor camino? Con frecuencia elegimos el camino que produce mayor rendimiento del producto deseado. Sin embargo puede ser necesario considerar otros factores. ¿Cuáles son los rendimientos de las diferentes reacciones consideradas? ¿Están disponibles los reactivos y cuál es su coste? ¿Son tóxicos los reactivos o los intermedios, o son peligrosos? y si es así, ¿Hay métodos y equipo para poder trabajar con estos compuestos? Queda claro que el conocimiento de las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos figuran de forma predominante en el diseño de los caminos de síntesis.

www.masteringchemistry.com

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con puntos de fusión inferiores a la temperatura ambiente. Son respetuosos con el medioambiente, capaces de disolver la mayor parte de las moléculas orgánicas, tienen una alta estabilidad térmica y no son inflamables. Estas propiedades hacen que estos líquidos sean atractivos como disolventes en síntesis orgánicas. Para mayor información sobre líquidos iónicos, consulte el apartado «Atención a ...» del Capítulo 27, «Química sostenible y líquidos iónicos», en la página web del Mastering Chemistry.

Resumen

27.1 Introducción a las reacciones orgánicas Los compuestos orgánicos sufren una gran cantidad de reacciones. En una **reacción de sustitución**, un átomo, un ion o un grupo de una molécula, es reemplazado por otro. En una **reacción de eliminación**, se eliminan los átomos o grupos enlazados a átomos adyacentes, como una molécula pequeña. En una **reacción de adición**, se añade una molécula a un doble o triple enlace de otra molécula. En una **reacción de transposición**, se reordena el esqueleto de carbono (o la constitución) de una molécula.

27.2 Introducción a las reacciones de sustitución nucleófila Una reacción frecuente que implica átomos de carbono con hibridación sp^3 es una **reacción de sustitución nucleófila**, en la que un **nucleófilo** ataca al átomo de carbono **electrófilo** del **sustrato** dando lugar al producto y un **grupo saliente**. El grupo saliente es el sustituyente del átomo de carbono electrófilo desplazado durante la reacción. El nucleófilo contiene un par de electrones que busca el átomo de carbono positivo en el otro reactivo. La **basicidad** es una medida de la tendencia de un dador de pares de electrones a reaccionar con un protón. La **nucleofilia** de un dador de pares de electrones depende de una serie de factores que incluyen si el nucleófilo es neutro o con carga negativa; la electronegatividad y el tamaño del átomo nucleófilo; si el átomo nucleófilo tiene impedimento estérico y el disolvente. Hay dos mecanismos para las reacciones de sustitución nucleófila, $\mathbf{S_N1}$ y $\mathbf{S_N2}$. El mecanismo S_N1 tiene dos etapas: (1) una etapa unimolecular determinante

de la velocidad que implica la formación de un carbocatión, seguida por (2) un ataque nucleófilo al carbocatión (Figuras 27.3 y 27.4). Las reacciones S_N1 se producen más rápidamente cuando están implicados sustratos terciarios y nucleófilos débiles en un **disolvente prótico** polar. El metilo y los sustratos primarios no sufren reacciones S_N1 (Tabla 27.2). El mecanismo S_N2 es una reacción bimolecular concertada en la que un nucleófilo ataca al átomo de carbono electrófilo por la parte posterior (Figuras 27.1 y 27.2). Las reacciones S_N2 se producen más rápidamente cuando están implicados el metilo y sustratos primarios, y nucleófilos moderados o fuertes en un **disolvente aprótico** polar. Si el átomo de carbono electrófilo es quiral, y si ambos, nucleófilo y grupo saliente, tienen prioridad alta en el orden R/S, el ataque por la parte posterior (S_N2) conduce a una inversión de la configuración ($R \leftrightarrow S$) en el carbono quiral.

27.3 Introducción a las reacciones de eliminación En condiciones adecuadas, los haloalcanos sufren reacciones de eliminación para formar alquenos. Habitualmente, el producto mayoritario de la eliminación es el más sustituido. Una **reacción E1** es una reacción de eliminación con una etapa unimolecular determinante de la reacción que implica la formación de un carbocatión seguida por la eliminación de un protón de un carbono β (Figuras 27.10 y 27.11). Una **reacción E2** es una reacción bimolecular concertada (Figura 27.12). Las reacciones de eliminación compiten con las reacciones de sustitución nucleófila. Las reacciones S_N1 y E1 siempre se producen al mismo tiempo. La utilización de una base fuerte favorece la eliminación por E1 y la utilización de una base débil favorece, bien S_N1 o S_N2 (Figura 27.13).

27.4 Reacciones de los alcoholes Los alcoholes sufren diferentes reacciones (Tabla 27.3). Como los haloalcanos, los alcoholes pueden sufrir reacciones de sustitución o de eliminación. Estas reacciones requieren la utilización de un catalizador ácido (Figuras 27.14 y 27.15). Cuando un alcohol actúa como sustrato en una reacción de sustitución, el grupo —OH es sustituido por otro grupo. Cuando un alcohol actúa como sustrato en una reacción de eliminación, se producen un alqueno y una molécula de agua (reacción 27.6). La eliminación de agua de un alcohol también se llama **reacción de deshidratación**.

27.5 Introducción a las reacciones de adición: reacciones de los alquenos La reacción característica de los alquenos es la adición de dos sustituyentes a cada uno de los átomos de carbono del doble enlace (reacción 27.7). Son posibles distintas reacciones de adición: hidrogenación, adición de haluros de hidrógeno (reacción 27.8), hidratación (reacción 27.9) produciendo un haluro vecinal o un dihaluro geminal y la halogenación (reacción 27.10). En estas reacciones, se produce una transferencia de densidad electrónica desde el enlace π del alqueno al átomo electrófilo. En todas estas reacciones, excepto la halogenación, el átomo electrófilo tiende a añadirse al átomo de carbono menos sustituido del doble enlace formando un carbocatión que tiene la carga positiva localizada en el átomo de carbono más sustituido. En una reacción de halogenación se forma un **ion halonio** en el que un átomo de halógeno está enlazado a ambos átomos de carbono (Figura 27.20). Entonces el ion halonio es atacado por un ion haluro por la parte superior.

27.6 Sustitución electrófila aromática El benceno reacciona con electrófilos en las reacciones de sustitución en las que cualquiera de los átomos de H es sustituido por otro átomo o grupo. En una reacción de nitración, el —H es sustituido por $—NO_2$; en una reacción de halogenación, el —H es sustituido por un átomo de halógeno (—X). La nitración y la halogenación del benceno son ejemplos de una **reacción de sustitución electrófila** (reacción 27.11). Una reacción de sustitución electrófila tiene dos etapas: (1) un ataque electrófilo de un átomo de carbono al anillo de benceno formando un carbocatión denominado ion arenio; y (2) la cesión de un protón a una base (Figura 27.21). Los derivados del benceno también pueden sufrir reacciones de sustitución, Un sustituyente que está enlazado a un átomo de carbono del anillo bencénico puede orientar a *orto*, *para* o a *meta*.

27.7 Reacciones de los alcanos Los alcanos y otros hidrocarburos pueden reaccionar con el oxígeno durante la combustión para formar dióxido de carbono y agua (reacción 27.14). Los alcanos son relativamente inertes excepto con los halógenos, que pueden sustituir a los átomos de hidrógeno en una reacción de sustitución (reacción 27.15). La halogenación de los alcanos se produce mediante una reacción en cadena con etapas de iniciación, propagación y terminación. Entre los halógenos, el bromo es el más selectivo para el átomo de hidrógeno del alcano sustituido: terciario > secundario > primario > metilo.

27.8 Polímeros y reacciones de polimerización Los polímeros son un tipo de sustancias muy importante en la vida moderna. Un método de polimerización, la unión de monómeros para formar los polímeros se denomina **polimerización por etapas** o polimerización de condensación. Produce polímeros de masa molecular moderada. Otro tipo de mecanismo de polimerización es la **polimerización en cadena**, o proceso de tres etapas que implica iniciación (reacción 27.16), propagación (reacción 27.17) y terminación (27.18), produciendo polímeros de masa molecular alta.

27.9 Síntesis de compuestos orgánicos La síntesis de compuestos orgánicos mayores y más complejos a partir de precursores más sencillos, puede producirse mediante la secuencia de reacciones de diferentes tipos y mecanismos. La Figura 27.24 resume las transformaciones de grupos funcionales que se pueden utilizar para diseñar las estrategias de síntesis. Una estrategia muy buena es trabajar hacia atrás, desde el producto deseado hacia los materiales de partida, un método conocido como retrosíntesis.

Ejemplo de recapitulación

La hembra de una especie de gusano produce un atractor sexual denominado *espodoptol*, que tiene la siguiente estructura.

$$\begin{array}{ccc} HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 & & CH_2CH_2CH_2CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{array}$$

Espodoptol

El espodoptol es una feromona que atrae a los gusanos macho de la especie por lo que puede utilizarse para controlar la población de gusanos colocando trampas con espodoptol sintético. Se nos pide diseñar un método de síntesis del espodoptol, a partir del siguiente alcohol:

$$HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$$

Planteamiento

Al diseñar la síntesis hay que fragmentar la molécula de espodoptol en el material de partida y el grupo alquilo que tiene que unirse al doble enlace, el grupo *n*-butilo. Para obtener la estructura de esqueleto del alqueno habrá que transformar un triple enlace en un enlace doble con estereoisomería *cis*.

Resolución

Trabajando retrospectivamente, este isómero *cis* se obtiene utilizando un catalizador de Lindlar (*véase* la Sección 27.5).

$$HOCH_2(CH_2)_6CH_2C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[\text{Catalizador de Lindlar}]{H_2} \underset{H}{\overset{HO(CH_2)_7CH_2}{\diagdown}}C{=}C\underset{H}{\overset{(CH_2)_3CH_3}{\diagup}}$$

Ahora hace falta obtener el alquino para poder llevar a cabo la hidrogenación. El material de partida suministrado no tiene el grupo butilo unido al triple enlace. Para unir un grupo alquilo se puede realizar una sustitución nucleófila en el 1-bromobutano con el ion acetiluro obtenido con el material de partida utilizando amida de sodio.

$$^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-} + CH_3(CH_2)_3Br \longrightarrow {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 + Br^{-}$$

Como el protón del alcohol del acetiluro también es ácido, es necesario añadir un *exceso* de amida de sodio para obtener la combinación de alcóxido y acetiluro. (En la reacción también se produce amoniaco.)

$$HO(CH_2)_8C{\equiv}CH \xrightarrow[NaNH_2]{\text{exceso}} {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-}$$

Ahora se pueden combinar estas etapas obteniendo una síntesis completa; la penúltima etapa es la conversión del alcóxido en alcohol por adición de etanol. El etano cede un protón al alcóxido que se ha sintetizado (el ion etóxido es la base débil).

$$HO(CH_2)_8C{\equiv}CH \xrightarrow[NaNH_2]{\text{exceso}} {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C{:}^{-} \xrightarrow{CH_3(CH_2)_3Br} {}^{-}O(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} HO(CH_2)_8C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$$

$$\xrightarrow[\text{Catalizador de Lindlar}]{H_2} \underset{H}{\overset{HO(CH_2)_8}{\diagdown}}C{=}C\underset{H}{\overset{(CH_2)_3CH_3}{\diagup}}$$

Conclusión

Utilizando el método de síntesis hacia atrás, retrosíntesis, se ha establecido un posible camino sintético para la síntesis del espodoptol a partir del material de partida. Este es un método frecuente en el desarrollo de la ruta sintética de un compuesto determinado. Una propuesta de síntesis siempre debe tener cuidado en asegurar las reacciones colaterales ya que pueden reducir el rendimiento del producto deseado. En este caso, es posible una reacción colateral en la segunda etapa. El ion $—O(CH_2)_8CC—$ también podría reaccionar con el $CH_3(CH_2)_3Br$ para dar un éter.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cómo podría sintetizarse el 1,3-ciclohexadieno a partir del ciclohexano?

EJEMPLO PRÁCTICO B: ¿Cómo podría obtenerse el compuesto dibujado a continuación, a partir de benceno, utilizando reacciones de sustitución aromática discutidas en este capítulo?

SO_3H

NO_2

Br

Ejercicios

Tipos de reacciones orgánicas

1. Describa lo que significa cada uno de los siguientes tipos de reacciones y ponga un ejemplo de cada uno de ellos: **(a)** reacción de sustitución nucleófila; **(b)** reacción de sustitución electrófila; **(c)** reacción de adición; **(d)** reacción de eliminación; **(e)** reacción de transposición.

2. Describa lo que significa cada uno de los siguientes tipos de reacciones y ponga un ejemplo del texto: **(a)** deshidratación; **(b)** hidrólisis; **(c)** solvolisis; **(d)** hidratación de un alqueno.

3. Identifique los siguientes tipos de reacciones.

(a) Cl + CH_3S^- $\longrightarrow$ S

(b) + H_2 $\xrightarrow{Pt}$

(c) CO_2H OH $\longrightarrow$ CO_2

4. Identifique los siguientes tipos de reacciones.

(a) NH_2 + Cl $\longrightarrow$ H N

(b) OH + Cl $\longrightarrow$ O

(c) OH $\xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2}$ CHO

Nota: PCC es el clorocromato de piridinio (*véase* la Sección 26.7).

5. Escriba una ecuación química ajustada para las reacciones que se describen a continuación y después clasifíquelas como reacciones de sustitución, eliminación, adición o transposición:
(a) Reaccionan eteno y Br_2 en tetracloruro de carbono para dar 1,2-dibromoetano.
(b) Reacciona yodoetano con KOH(aq) produciendo eteno, agua y bromuro de potasio.
(c) El cloroetano reacciona con NaOH(aq) para dar metanol y cloruro de sodio.

6. Escriba una ecuación química ajustada para las reacciones que se describen a continuación y después clasifíquelas como reacciones de sustitución, eliminación, adición o transposición:
(a) El 3,3-dimetil-1-buteno reacciona en medio ácido para formar 2,3-dimetil-2-buteno.
(b) El 1-yodo-2,2-dimetilpropano reacciona con agua para formar, 2,2-dimetil-1-propanol y HI(aq).
(c) El 2-cloro-2-metilpropano reacciona con NaOH(aq) para formar, 2-metil-1-propeno, cloruro de sodio y agua.

Reacciones de sustitución y eliminación

7. Escriba las ecuaciones correspondientes a la reacción de sustitución de *n*-bromobutano, un haloalcano primario, con los siguientes reactivos: **(a)** NaOH; **(b)** NH_3; **(c)** NaCN; **(d)** CH_3CH_2ONa.

8. Escriba las ecuaciones correspondientes a la reacción de sustitución de *n*-bromopentano, un haloalcano primario, con los siguientes reactivos: **(a)** NaN_3; **(b)** $N(CH_3)_3$; **(c)** $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$; **(d)** CH_3CH_2SNa.

9. Responda a las siguientes cuestiones sobre esta reacción S_N2:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NaBr$$

(a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad de esta reacción?
(b) Dibuje el perfil de reacción de esta reacción. Ponga nombre a sus distintas partes. Suponga que la energía de los productos es menor que la de los reactivos.
(c) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se duplica la concentración del bromuro de *n*-butilo?
(d) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se reduce a la mitad la concentración del hidróxido de sodio?

10. Responda a las siguientes cuestiones sobre esta reacción S_N1.

$$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2Br + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_2OCH_2CH_3 + HBr$$

(a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad de esta reacción?
(b) Dibuje el perfil de reacción de esta reacción. Ponga nombre a sus distintas partes. Suponga que la energía de los productos es menor que la de los reactivos.
(c) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se duplica la concentración del 1-bromo-1-metilpentano?
(d) El disolvente en esta reacción es etanol. ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se añade más etanol?

11. Responda a las siguientes cuestiones para esta reacción E2:

$$CH_3CH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

(a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad para esta reacción?
(b) Dibuje el perfil de reacción de esta reacción. Ponga nombre a sus distintas partes. Suponga que la energía de los productos es menor que la de los reactivos.
(c) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se duplica la concentración del $CH_3CH_2CH_2Br$?
(d) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se reduce a la mitad la concentración de NaOH?

12. Responda a las siguientes cuestiones para esta reacción E1:

$$CH_3CH_2CH(CH_3)_2Br + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH{=}C(CH)_{3\,2} + Br^- + CH_3OH$$

(a) ¿Cuál es la expresión de la velocidad para esta reacción?
(b) Dibuje el perfil de reacción de esta reacción. Ponga nombre a sus distintas partes. Suponga que la energía de los productos es menor que la de los reactivos.
(c) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se duplica la concentración del $CH_3CH_2C(CH_3)_2Br$?
(d) ¿Cómo cambia la velocidad de la reacción si se duplica la concentración de CH_3OH?

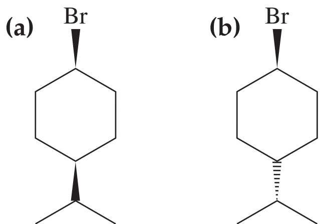
13. Identifique el nucleófilo, electrófilo y el grupo saliente de cada una de las siguientes reacciones de sustitución. Prediga si el equilibrio favorece a los reactivos o los productos:
(a) $CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2CH_2I \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3 + NaI$
(b) $CH_3CH_2NH_3^+ + KI \rightleftharpoons NH_3 + CH_3CH_2I + K^+$

14. Identifique el nucleófilo, electrófilo y el grupo saliente de cada una de las siguientes reacciones de sustitución. Prediga si el equilibrio favorece a los reactivos o los productos:
(a) $CH_3OH + I^- \rightleftharpoons CH_3I + NaOH$
(b) $(CH_3)_2CHCl + KCN \rightleftharpoons (CH_3)_2CHCN + KCl$

15. La siguiente molécula (a) reacciona más rápidamente por una reacción S_N2 que la molécula (b). Justifique esta observación.
(*Sugerencia*: dibuje las estructuras de silla para las conformaciones más estables de las dos moléculas.)

H3C, CH3, I — (a) H3C, CH3, I — (b)

16. La siguiente molécula (a) reacciona más rápidamente por una reacción S_N1 que la molécula (b). Justifique esta observación. (*Sugerencia*: dibuje las estructuras de silla para las dos moléculas.)



17. Se hidroliza una muestra de (*S*)-$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$ con agua y la disolución resultante es ópticamente inactiva. **(a)** Escriba la fórmula del producto. **(b)** ¿Por qué mecanismo de reacción de sustitución nucleófila transcurre esta reacción?

18. Una muestra de (*R*)-$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$ reacciona con CH_3O^- en dimetilsulfóxido, $(CH_3)_2SO$, un disolvente adecuado para reacciones orgánicas. La disolución resultante es ópticamente activa. **(a)** Escriba la fórmula del producto. **(b)** ¿Por qué mecanismo transcurre esta reacción de sustitución nucleófila?

19. Se disuelve una muestra de (*S*)-$CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$ en etanol y la disolución resultante es ópticamente inactiva. **(a)** Escriba la fórmula del producto. **(b)** ¿Por qué mecanismo de reacción de sustitución nucleófila transcurre esta reacción?

20. Una muestra de (*R*)-$CH_3CH(Cl)CH_2CH_3$ reacciona con CH_3S^- en dimetilsulfóxido y la disolución resultante es ópticamente activa. **(a)** Escriba la fórmula del producto. **(b)** ¿Por qué mecanismo de reacción de sustitución nucleófila transcurre esta reacción?

21. Indique los productos mayoritarios que se obtienen en cada una de las siguientes reacciones y los mecanismos por los que transcurren:
(a) (ciclopentano con CH_2Cl y H) $+ KOC(CH_3)_3 \xrightarrow{(CH_3)_3COH}$
(b) (Cl) $+ NaI \xrightarrow{\text{propanona}}$
(c) (*S*)-$(CH_3)_3CCHBrCH_3 + CH_3CH_2OH \longrightarrow$

22. Indique los productos mayoritarios que se obtienen en cada una de las siguientes reacciones y los mecanismos por los que transcurren:
(a) (ciclohexano con Br) $+ NaNH_2 \xrightarrow{NH_3(l)}$
(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Br + NaOCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH}$
(c) (*R*)-2-iodobutano $+ NaHS \xrightarrow{DMSO}$

Alcoholes y Alquenos

23. Indique los productos mayoritarios que se obtienen en cada una de las siguientes reacciones. Suponga que [O] representa $Na_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4.
(a) $(CH_3)_2CHCH_2OH + HBr \longrightarrow$
(b) $(CH_3)_3COH + K \longrightarrow$
(c) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{[O]}$
(d) $CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2I \longrightarrow$

24. Prediga los productos de las siguientes reacciones. Suponga que [O] representa $Na_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4:

(a) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{[O]}$

(b) $CH_3CH_2OH + (CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow[\Delta]{H^+}$

(c) 3-metil-2-butanol + NaCl $\xrightarrow{H_2SO_4}$

(d) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4}$

25. Explique cómo podría llevar a cabo la siguiente conversión. Escriba un mecanismo para la reacción:

OH → Br

26. Explique cómo podría llevar a cabo la siguiente conversión. Escriba un mecanismo para la reacción:

OH →

27. Como se indicó en el apartado Está Preguntándose… 27.2, en algunas reacciones de sustitución y eliminación se produce la transposición del carbocatión. ¿qué producto esperaría en la siguiente reacción de eliminación *si no se produjera una transposición del carbocatión*? Los experimentos demuestran que el principal producto es 2,3-dimetil-2-penteno. Proponga un mecanismo que muestre cómo se forma el 2,3-dimetil-2-penteno. (*Sugerencia*: considere la formación y transposición de un carbocatión.)

OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$

28. La siguiente molécula es 2,2-dimetil-propanol, un alcohol primario. Como no hay átomos de H enlazados al átomo de carbono β en esta molécula, la deshidratación no parece probable. Sin embargo cuando el 2,2-dimetil-propanol se calienta con un catalizador ácido, se obtiene 2-metil-2-buteno. Proponga un mecanismo que demuestre cómo se forma el 2-metil-2-buteno. (*Sugerencia*: considere la formación y transposición de un carbocatión. *Véase* Está Preguntándose… 27.2.)

OH

29. Dibuje las estructuras de los productos de cada una de las siguientes reacciones:
(a) propeno + hidrógeno (Pt, calor);
(b) 2-butanol + calor (en presencia de ácido sulfúrico).

30. Prediga el producto(s) de la reacción de:
(a) HCl con 2-cloro-1-propeno;
(b) HCN con $CH_3CH{=}CH_2$;
(c) HCl con $CH_2CH{=}C(CH_3)_2$.

31. Indique la estructura del principal producto(s) orgánicos de cada una de las siguientes reacciones.

(a) + Br_2 $\xrightarrow{CCl_4}$

(b) (*Z*)-2-buteno + HI $\longrightarrow$

(c) 2-metil-1-buteno + H_2O $\xrightarrow{H_2SO_4}$

32. Indique la estructura del principal producto(s) orgánicos de cada una de las siguientes reacciones.

(a) (*E*)-2-buteno + HBr $\longrightarrow$

(b) 2-metil-2-penteno + H_2O $\xrightarrow{H_2SO_4}$

(c) + Br_2 $\xrightarrow{CHCl_3}$

33. Indique el producto mayoritario que se forma cuando reacciona (*Z*)-3-metil-2-penteno con cada uno de los siguientes reactivos: **(a)** HI; **(b)** H_2 en presencia de un catalizador de platino; **(c)** H_2O en H_2SO_4; **(d)** Br_2 en CCl_4.

34. Indique el producto mayoritario que se forma cuando reacciona 1-etilciclohexeno con cada uno de los siguientes reactivos: **(a)** HI; **(b)** H_2 en presencia de un catalizador de platino; **(c)** H_2O en H_2SO_4; **(d)** Br_2 en CCl_4.

Sustitución aromática electrófila

35. Haga un esquema del perfil de reacción para el mecanismo descrito en la Figura 27.21, suponiendo que la reacción global es exotérmica. Además, la experiencia sugiere que la energía de activación de la primera etapa es mayor que la de la segunda etapa. Dibuje las estructuras de los estados intermedios y de transición.

36. La cloración del benceno puede llevarse a cabo haciendo reaccionar benceno con Cl_2 en presencia de $AlCl_3$. Como se vio en la Sección 27.6, el Cl_2 y $AlCl_3$ reaccionan para formar $Cl^+AlCl_4^-$. Haga un esquema del perfil de reacción para la reacción del benceno y $Cl^+AlCl_4^-$. Utilice los mismos supuestos que en el Ejercicio 35.

37. La alquilación del benceno puede llevarse a cabo tratando el benceno con un haloalcano (HX) en presencia de $AlCl_3$. Esta reacción se conoce como reacción de alquilación de Friedel-Crafts. (El nombre se debe a Charles Friedel, un químico francés y James M. Crafts, un químico americano, que en 1877 descubrieron este método de obtención de alquilbencenos.) A continuación se muestra un ejemplo de una reacción de alquilación de Friedel-Crafts:

+ $(CH_3)_2CHCl$ $\xrightarrow{AlCl_3}$

2-cloro-propano

$CH(CH_3)_2$ + HCl

1-metil-1-feniletano

El mecanismo de esta reacción tiene las siguientes etapas. Primero, $(CH_3)_2CHCl$ y $AlCl_3$ reaccionan según una reacción ácido-base de Lewis para formar el aducto $(CH_3)_2CH—Cl—AlCl_3$, en el que un átomo de cloro se une al carbono y al aluminio. Después el aducto se disocia a $(CH_3)_2CH^+$, un carbocatión y $AlCl_4^-$. El carbocatión actúa como un electrófilo en una reacción con el benceno formando un ion arenio. Finalmente se elimina un protón del ion arenio mediante el $AlCl_4^-$ produciéndose un alquilbenceno, HCl y $AlCl_3$. Escriba las ecuaciones químicas de los procesos elementales implicados en la formación de 1-metil-1-feniletano y HCl a partir de $(CH_3)_2CHCl$ y benceno. Utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los electrones.

38. El tratamiento del benceno con ácido sulfúrico fumante produce ácido bencenosulfónico, que se forma por la siguiente reacción:

$$C_6H_6 + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} C_6H_5SO_3H$$

Ácido bencenosulfónico

El SO_3 que participa en la reacción anterior se forma por la reacción de moléculas de ácido sulfúrico:

$$2\,H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + HSO_4^- + H_3O^+$$

La reacción del benceno y el SO_3 para dar ácido bencenosulfónico se produce a través de los siguientes procesos elementales. El SO_3 actúa como un electrófilo en una reacción con benceno, formando un ion arenio. Entonces se transfiere un protón del ion arenio al HSO_4^- formando un ion bencenosulfonato, $C_6H_5SO_3^-$ y H_2SO_4. Finalmente, el $C_6H_5SO_3^-$ se protoniza con un H_3O^+ para dar el ácido bencenosulfónico y una molécula de agua. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de este proceso, utilizando flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones.

39. Prediga los productos principales de **(a)** la mononitración del clorobenceno; **(b)** la monosulfonación del nitrobenceno; **(c)** la monocloración del 1-metil-2-nitrobenceno.

40. Prediga los productos principales de **(a)** la mononitración del ácido benzoico; **(b)** la monosulfonación del fenol; **(c)** la monobromación del 2-nitrobenzaldehído.

COOH — Ácido benzoico; OH — Fenol; CHO, NO_2 — 2-nitrobenzaldehído

Reacciones de los alcanos

41. ¿Cuál es el producto mayoritario que se espera en la monobromación del 2,2,3-trimetilpentano?

42. ¿Cuál es el producto mayoritario que se espera en la monobromación del metilciclohexano?

43. **(a)** Escriba las etapas de iniciación propagación y terminación implicadas en la monofluoración del 2,3-dimetilbutano para dar 1-fluoro-2,3-dimetilbutano.

(b) Explique por qué en la monofluoración del 2,3-dimetilbutano el producto mayoritario es el 1-fluoro-2,3-dimetilbutano y no el 2-fluoro-2,3-dimetilbutano.

44. Escriba las etapas de iniciación propagación y terminación implicadas en la monobromación del 2,3-dimetilbutano para dar 2-bromo-2,3-dimetilbutano.

Reacciones de polimerización

45. Al referirnos a la masa molecular de un polímero podemos hablar solamente de la masa molecular promedio. Explique por qué la masa molecular de un polímero no es una cantidad única, como si lo es para una sustancia como el benceno.

46. Explique por qué se dice que el dacron es un poliéster. ¿Cuál es el porcentaje de oxígeno, en masa, en el dacron?

47. El nylon 66 se produce por la reacción entre el 1,6-hexanodiamina con ácido adípico. Si el ácido adípico se sustituye por el cloruro de sebacilo se obtiene un polímero de nylon distinto. ¿Cuál es la unidad básica que se repite en la estructura del nylon?

$$ClC(=O)(CH_2)_8C(=O)Cl$$

48. ¿Es de esperar que se forme un polímero por reacción entre el ácido tereftálico con alcohol etílico en vez de etilenglicol? ¿Y con glicerina en vez de etilenglicol? Justifique su respuesta.

Síntesis de compuestos orgánicos

49. Comenzando con acetileno como única fuente de carbono y utilizando los reactivos inorgánicos que sean necesarios, diseñe un método para sintetizar acetaldehído.

50. Comenzando con acetileno como única fuente de carbono y utilizando los reactivos inorgánicos que sean necesarios, diseñe un método para sintetizar 1,1,2,2-tetrabromoetano.

51. ¿Cómo sintetizaría (*E*)- y (*Z*)-3-hepteno a partir de acetileno y otros productos químicos?

52. ¿Cómo sintetizaría (*R*)-2-butanoamina a partir de (*S*)-2-butanol?

53. El anión azida es un nucleófilo y cuando es atacado por un átomo de carbono se reduce al grupo amino y nitrógeno libre. Proponga un método de obtención de la amina primaria propanoamina.

54. El anión cianuro es un nucleófilo y cuando es atacado por un átomo de carbono se reduce a una amina primaria. Proponga un método de obtención de propanoamina a partir de cloroetano.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

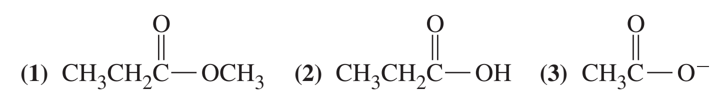
55. Dibuje la estructura del producto principal de cada una de las siguientes reacciones:
(a) 1-pentanol + ion dicromato (medio ácido);
(b) ácido butírico + etanol (medio ácido);
(c) 2-metil-1-buteno + HBr.

56. Prediga los productos de la monobromación del **(a)** *m*-dinitrobenceno; **(b)** anilina; **(c)** *p*-bromoanisol.

57. Escriba las fórmulas de los productos que se forman por la reacción del propeno con cada una de las siguientes sustancias: **(a)** H_2; **(b)** Cl_2; **(c)** HCl; **(d)** H_2O (en medio ácido).

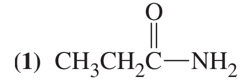
58. Escriba las fórmulas de los productos que se forman por la reacción del 2-buteno con cada una de las siguientes sustancias: **(a)** H_2; **(b)** Cl_2; **(c)** HCl; **(d)** H_2O (en medio ácido).

59. ¿Cuál de las siguientes especies da la reacción indicada? Escriba las estructuras de los productos de reacción.



(a) reacciona con HCl diluido;
(b) se hidroliza;
(c) neutraliza el NaOH diluido.

60. ¿Cuál de las siguientes especies da la reacción indicada? Escriba las estructuras de los productos de reacción.



(2) $CH_3CH_2NH_2$ **(3)** $CH_3CH_2CH_2NH_3^+Cl^-$

(a) neutraliza el HCl diluido;
(b) se hidroliza;
(c) neutraliza el NaOH diluido.

61. Escriba las fórmulas de los productos que espera que se formen en las siguientes situaciones. Si no hay reacción, escriba N.R.
(a) $CH_3CH_2NH_2(aq) + HCl(aq) \longrightarrow$
(b) $(CH_3)_3N(aq) + HBr(aq) \longrightarrow$
(c) $CH_3CH_2NH_3^+(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow$
(d) $CH_3CH_2NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow$

62. Escriba las fórmulas de los productos que espera que se formen en las siguientes situaciones. Si no hay reacción, escriba N.R.

(a) $(CH_3)_4N^+(aq) + HCl(aq) \longrightarrow$
(b) (pirrolidina) NH(aq) + HCl(aq) $\longrightarrow$
(c) $CH_3CH_2NH_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow$
(d) $(CH_3)_3NH^+ + OH^- \longrightarrow$

63. Para obtener metil etil cetona, ¿cuál de los siguientes productos habría que oxidar: 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, o alcohol *terc*-butílico? Justifique la respuesta.

64. Indique el producto(s) que espera obtener en **(a)** el tratamiento de $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ con H_2SO_4(aq) *diluido*; **(b)** exposición de una mezcla de los gases cloro y propano a la luz ultravioleta; **(c)** calentamiento de una mezcla de alcohol isopropílico y ácido benzoico; **(d)** oxidación de alcohol *sec*-butílico con $Cr_2O_7^{2-}$ en medio ácido.

65. Relacione los siguientes compuestos con las propiedades químicas dadas a continuación. Escriba la estructura de los productos de las reacciones descritas desde (a) a (e).

(1) (cadena)—OH **(2)** (cadena)—C(=O)OH **(3)** (cadena)—C(=O)H

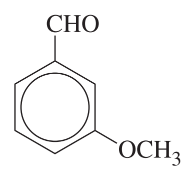
(a) se oxida con facilidad;
(b) neutraliza al NaOH(aq);
(c) forma un ester con el etanol;
(d) se puede oxidar a ácido carboxílico;
(e) se puede deshidratar a alcohol.

66. Relacione los siguientes compuestos con las propiedades químicas dadas a continuación. Escriba la estructura de los productos de las reacciones descritas desde (a) a (e).

(1) (cadena)—NH_2 **(2)** (cadena)—Cl **(3)** (cadena)—O—(cadena)

(a) neutraliza el HCl (aq);
(b) neutraliza al NaOH(aq);
(c) forma una amida con el ácido etanoico;
(d) reacciona con el amoníaco;
(e) reacciona con CN^-(aq).

67. Escriba las estructuras de los isómeros que espera obtener en la mononitración del *m*-metoxibenzaldehido:



68. En la cloración del CH_4 se obtiene como producto un poco de CH_3CH_2Cl. Explique por qué sucede esto.

69. Los tres isómeros del tribromobenceno, I, II y III cuando se nitran, forman tres, dos y un mononitrobromobenceno, respectivamente. Asigne las estructuras correctas a I, II y III.

70. Escriba el nombre y la estructura de los derivados del benceno que se describen a continuación.
(a) Fórmula: C_8H_{10}; forma tres productos en la monocloración cuando se trata con Cl_2 y $FeCl_3$.
(b) Fórmula: C_9H_{12}; forma un producto en la monocloración cuando se trata con Cl_2 y $FeCl_3$.
(c) Fórmula: C_9H_{12}; forma cuatro productos en la monocloración cuando se trata con Cl_2 y $FeCl_3$.

71. Se ha encontrado el siguiente orden en las reactividades para la monocloración de los hidrocarburos: terciario > secundario > primario, 4,3/3/1.

¿Cuántos monocloroderivados diferentes del 2-metilbutano son posibles y ¿qué porcentaje de cada uno de ellos espera encontrar?

72. El anión cianuro es un nucleófilo y cuando es atacado por un átomo de carbono, sufre hidrólisis en condiciones básicas hasta formar el anión carboxilato. Proponga un método de obtención de butanoato de sodio a partir de cloropropano. ¿Cómo puede convertirse el butanoato de sodio en ácido butanoico?

73. El ion yoduro no puede desplazar al grupo —OH del etanol pero el HI en exceso reaccionará para producir yoduro de etilo. Explíquelo.

74. Partiendo de los compuestos clorometano, cloroetano, azida de sodio, cianuro de sodio y un agente reductor, indique cómo pueden sintetizarse los siguientes compuestos.
(a) *N*-metilpropanoamida;
(b) etanoato de etilo;
(c) metiletilamina;
(d) cloruro de tetrametilamonio.

75. Prediga el nombre del producto(s) que se obtienen a partir de la siguiente reacción. Escriba el mecanismo de reacción y utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los electrones.

$$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4,\ H_2O}$$

76. Prediga el nombre del producto(s) que se obtiene a partir de la siguiente reacción. Escriba el mecanismo de reacción y utilice flechas curvadas para indicar el movimiento de los electrones.

77. Partiendo de benceno y metano, y los reactivos inorgánicos adecuados, sugiera cómo pueden sintetizarse los siguientes compuestos. [*Sugerencia*: Tome el Ejercicio 37 para la descripción de cómo se puede añadir un grupo alquílico al anillo de benceno.]

Problema de seminario

78. Un buen procedimiento para sintetizar alcoholes es la reducción de los aldehídos y las cetonas con un agente reductor adecuado que contenga hidruro. El procedimiento aumenta su efectividad si, en vez de un hidruro, se utiliza una fuente de carbono nucleófilo. El ataque de un átomo de carbono sobre un grupo carbonilo daría un alcohol y, simultáneamente, se formaría un enlace carbono-carbono. ¿Cómo puede hacerse nucleófilo un átomo de C de un alcano? Esto lo consiguió Victor Grignard, que obtuvo el reactivo organometálico R—MgBr llevando a cabo la siguiente reacción en dietil éter.

$$R{-}Br + Mg \longrightarrow R{-}MgBr$$

Rara vez se puede aislar el reactivo de Grignard. Se forma en disolución y se utiliza inmediatamente en la reacción planeada. El enlace entre el grupo alquilo y el metal es muy polar, con una carga parcial negativa en el átomo de C, que hace que este átomo sea muy nucleófilo. El reactivo de Grignard puede atacar al grupo carbonilo de un aldehído o cetona como sigue:

El alcohol se obtiene al añadir al alcóxido metálico una disolución acuosa de un ácido diluido. La importancia de este procedimiento de síntesis radica en que se ha obtenido un producto con más átomos de carbono que el material de partida. Un material de partida simple se puede transformar en una molécula más compleja.
(a) ¿Cuál es el producto de la reacción entre el metanal y el reactivo de Grignard formado a partir del 1-bromobutano después de añadir el ácido diluido?
(b) Proponga una síntesis del 2-hexanol utilizando un reactivo de Grignard.
(c) Proponga una síntesis del 2-metil-2-hexanol utilizando un reactivo de Grignard.
(d) Los reactivos de Grignard también pueden formarse con haluros de arilo como el clorobenceno. ¿Cuál sería el producto de la reacción entre el reactivo de Grignard del clorobenceno y la propanona? ¿Se le ocurre otra síntesis de este producto utilizando también un reactivo de Grignard?
(e) Aprovechando la basicidad del átomo de C unido al magnesio en el reactivo de Grignard puede hacerse que estos reactivos reaccionen con los alquinos terminales. Escriba la ecuación de la reacción entre el bromuro de etilmagnesio y el 1-hexino. (*Sugerencia:* se desprende etano).
(f) Proponga una síntesis del 2-heptin-1-ol utilizando un reactivo de Grignard.

Ejercicios de autoevaluación

79. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** sustitución nucleófila y sustitución aromática electrófila; **(b)** adición y eliminación; **(c)** S_N1 y S_N2; **(d)** E1 y E2.

80. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** base y nucleófilo; **(b)** carbono α y carbono β; **(c)** disolvente prótico polar y aprótico polar; **(d)** carbocatión y radical.

81. ¿Cuál de los nucleófilos, CN^- o Cl^- reacciona más rápidamente con CH_3CH_2I en una reacción S_N2?

82. ¿Cuál de los siguientes nucleófilos es el más fuerte en una reacción S_N2? **(a)** H_2O; **(b)** CH_3CH_2OH; **(c)** $CH_3CH_2O^-$; **(d)** $CH_3CO_2^-$; **(e)** CH_3S^-.

83. ¿Cuál de las siguientes reacciones daría mayor rendimiento en $CH_3OCH(CH_3)_2$? Justifique la respuesta.

$$CH_3ONa + (CH_3)_2CHI \longrightarrow CH_3OCH(CH_3)_2 + NaI$$
$$(CH_3)_2CHONa + CH_3I \longrightarrow CH_3OCH(CH_3)_2 + NaI$$

84. ¿Cuál es el producto mayoritario de eliminación obtenido en las siguientes reacciones?

(a) Br (estructura) $\xrightarrow[HOC(CH_2CH_3)_3]{NaOC(CH_2CH_3)_3}$

(b) Br (estructura) $\xrightarrow[HOCH_3]{NaOCH_3}$

85. ¿Cuál es el producto orgánico mayoritario obtenido en las siguientes reacciones?

(a) (estructura) $+ Br_2 \xrightarrow{luz}$

(b) (estructura) $+ Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

(c) OH (estructura) $\xrightarrow[calor]{H_2SO_4}$

(d) NO_2 / CH_3 (estructura) $+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$

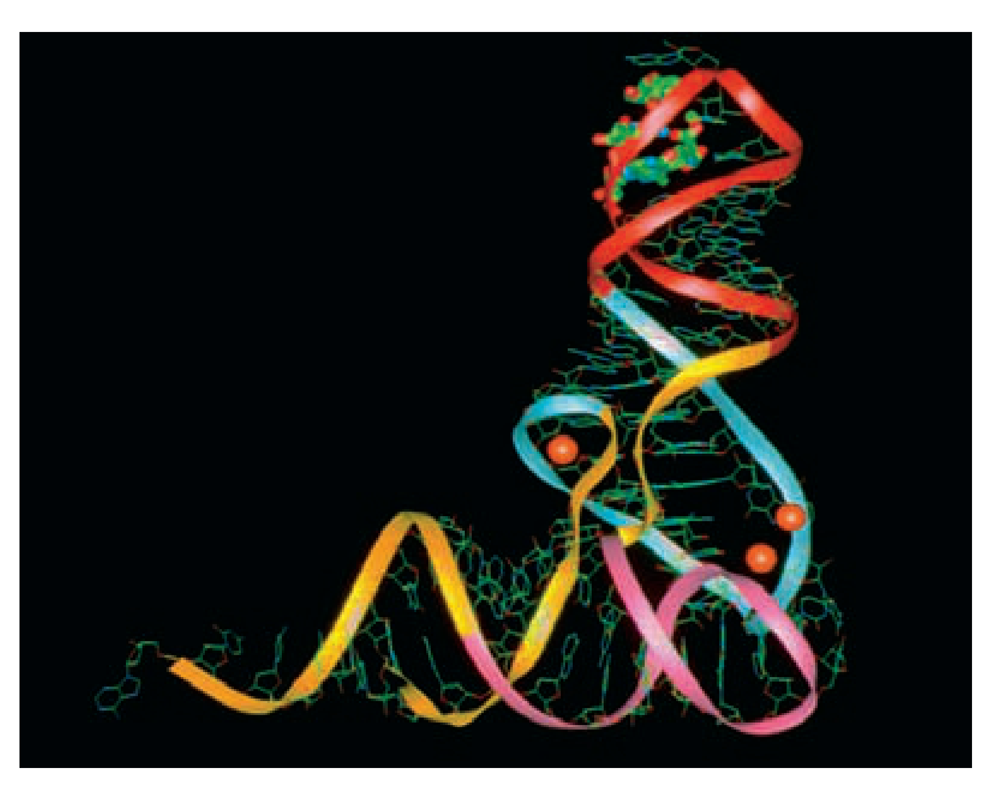
(e) O / OH (estructura) $+ CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4}$

86. Cuando se añade $(CH_3CH_2)_3CBr$ a CH_3OH a temperatura ambiente, el producto mayoritario es $CH_3O(CH_2CH_3)_3$ y hay un producto minoritario que es $CH_3CH{=}C(CH_2CH_3)_2$ Escriba el mecanismo de las reacciones que conducen a estos productos y utilice las flechas curvadas para indicar el movimiento de los electrones.

28

Química de los seres vivos

CONTENIDO



El ácido ribonucleico de transferencia, tRNA, mostrado mediante el modelo de cintas. Sobre este modelo se encuentra superpuesto el modelo de barras. Las esferas rojas representan los iones magnesio y las esferas rojas y verdes en la parte alta señalan el triplete anticodon. Como veremos en este capítulo, los ácidos nucleicos son componentes importantes de la química de la vida.

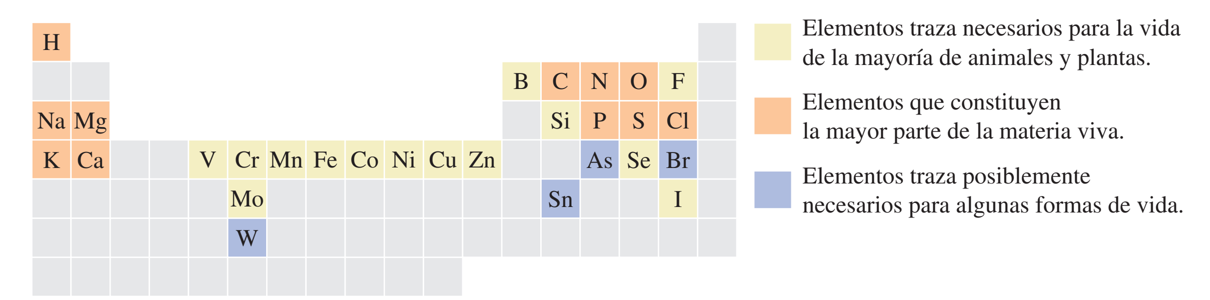
El planeta Tierra está lleno de vida, desde una diminuta ameba a una enorme ballena. A pesar de las extraordinarias diferencias en la apariencia externa, todos los organismos vivos comparten necesidades y estructuras químicas semejantes. Se necesitan materias primas (comida) para construir las células y proporcionar la energía del metabolismo. Las células de casi todas las formas de vida en la Tierra utilizan los mismos tipos de estructuras complicadas para realizar funciones especializadas. En este capítulo, estudiaremos las estructuras de las macromoléculas comunes a todos los organismos. Nuestra discusión resaltará cómo los principios fundamentales de la química adquiridos a lo largo del texto pueden contribuir al conocimiento de los sistemas vivos.

28.1 Estructura química de la materia viva. Una visión panorámica

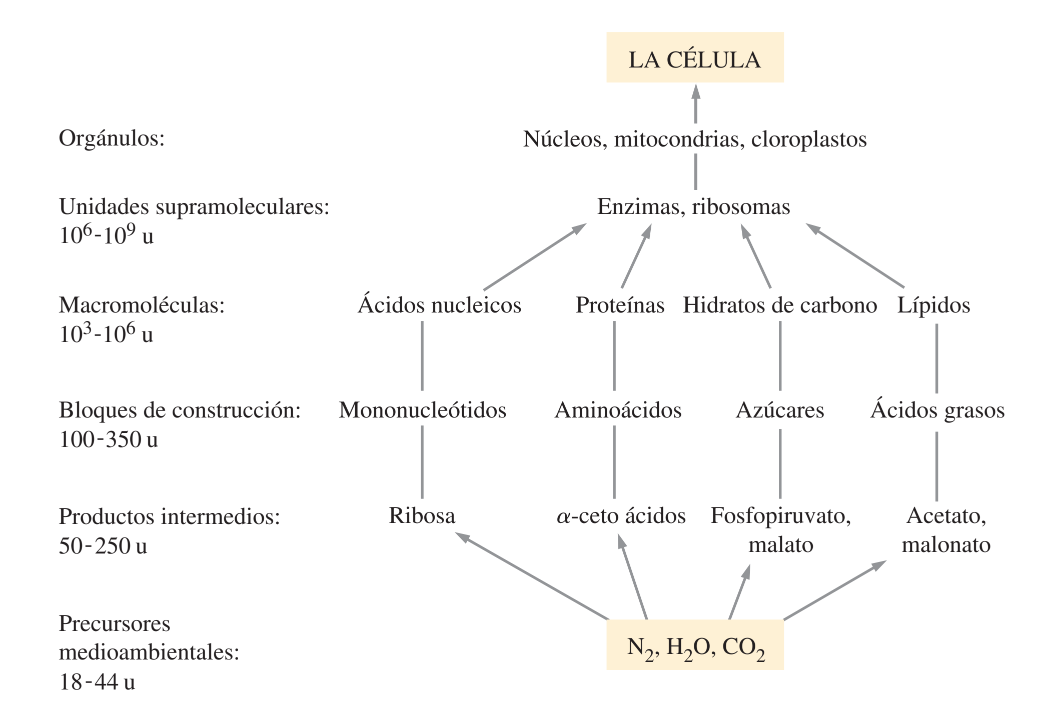
Desde los organismos unicelulares hasta los humanos, los seres vivos contienen algunas formas de la materia muy complejas. De los elementos conocidos, aproximadamente 30 se encuentran en concentraciones medibles en la materia viva. De estos, alrededor de 25 tienen funciones que se conocen con certeza. Cuatro elementos, oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno, suponen en conjunto el 96% de la masa del cuerpo humano. La Figura 28.1 muestra los elementos encontrados en la materia viva. Las estructuras complejas de la materia viva se sintetizan en varias etapas, a partir de unos pocos precursores ambientales sencillos, N_2, H_2O y CO_2, como se muestra en la Figura 28.2.

Junto con el agua, que es el compuesto más abundante en la mayoría de los organismos vivos, otros constituyentes importantes son los lípidos, los hidratos de carbono, las proteínas, y los ácidos nucleicos. Estos cuatro tipos de sustancias macromoleculares son los temas principales de este capítulo.

La **célula** es la unidad fundamental de la vida. Las células constan de diversas subestructuras como el núcleo, mitocondrias, y cloroplastos (células de plantas). Las células se combinan para formar tejidos; los tejidos pueden agruparse en órganos; los órganos se combinan en sistemas orgánicos y los sistemas orgánicos forman los organismos.



▲ FIGURA 28.1
Los elementos de la materia viva
En general, los elementos esenciales para la materia viva se encuentran también entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre y en el agua de mar. Es probable que las formas de vida se desarrollaran a partir de los elementos disponibles en estos medios.



◀ FIGURA 28.2
La organización celular

28.2 Lípidos

Los lípidos se describen mejor a través de sus propiedades físicas que en términos estructurales precisos. Los **lípidos** son aquellos constituyentes de los tejidos de plantas y animales que son solubles en disolventes de baja polaridad, como cloroformo, tetracloruro de carbono, éter dietílico, y benceno. Muchos compuestos se ajustan a esta descripción, pero nosotros nos ocuparemos solamente de algunos.

Los **triglicéridos** son ésteres de la glicerina (1,2,3-propanotriol) y de ácidos monocarboxílicos de cadena larga (ácidos grasos). En la Tabla 28.1 se muestran algunos ácidos grasos comunes. *Triglicérido* es un nombre común; el nombre sistemático de los triglicéridos es triacilgliceroles. La *glicerina* proporciona el esqueleto de tres carbonos, y los ácidos grasos proporcionan los grupos *acilo* (en azul a continuación).

RECUERDE
que al formarse un éster, un ácido carboxílico pierde su grupo —OH. El grupo que permanece,

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}{-}}$$

es el grupo *acilo*.

$$\mathrm{HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}OH} \qquad\qquad \mathrm{HO{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R}$$

Glicerina — Ácido graso

TABLA 28.1 Ácidos grasos más frecuentes

Nombre común	Nombre IUPAC	Fórmula
Ácidos saturados		
Ácido láurico	Ácido dodecanoico	$C_{11}H_{23}CO_2H$
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	$C_{13}H_{27}CO_2H$
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	$C_{15}H_{31}CO_2H$
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	$C_{17}H_{35}CO_2H$
Ácidos insaturados		
Ácido oleico	Ácido 9-octadecenoico	$C_{17}H_{33}CO_2H$
Ácido linoleico	Ácido 9,12-octadecadienoico	$C_{17}H_{31}CO_2H$
Ácido linolénico	Ácido 9,12,15-octadecatrienoico	$C_{17}H_{29}CO_2H$
Ácido eleoesteárico	Ácido 9,11,13-octadecatrienoico	$C_{17}H_{29}CO_2H$

Si todos los grupos acilo son iguales, el triglicérido es un triglicérido *simple*; en caso contrario es un triglicérido *mixto*. Para nombrar un triglicérido se nombran primero los grupos acilo con la terminación -ato, seguidos de la palabra *glicerina*. Los grupos acilo se nombran en el orden en que se unen al esqueleto de glicerina. Los dos primeros nombres con la terminación en *o* y el tercero con la terminación *-ato*. Si todos los grupos acilo son iguales, solo se usa la terminación *ato*, junto con el prefijo *tri*.

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2OH} \\ | \\ \mathrm{CHOH} \\ | \\ \mathrm{CH_2OH} \end{array}$$

Glicerina

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{14}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CHO\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{14}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{14}CH_3} \end{array}$$

Tripalmitato de glicerilo
(Tripalmitina)
(un triglicérido simple; una grasa)

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3} \\ | \\ \mathrm{CHO\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3} \end{array}$$

Trioleato de glicerilo
(Trioleína)
(un triglicérido simple; un aceite)

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{10}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CHO\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{14}CH_3} \\ | \\ \mathrm{CH_2O\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_{16}CH_3} \end{array}$$

Lauropalmitoestearato de glicerilo
(un glicérido mixto)

Los triglicéridos pueden *hidrolizarse* en disolución alcalina para producir glicerina y sales de los ácidos grasos. El proceso de hidrólisis se denomina **saponificación**, y las sales

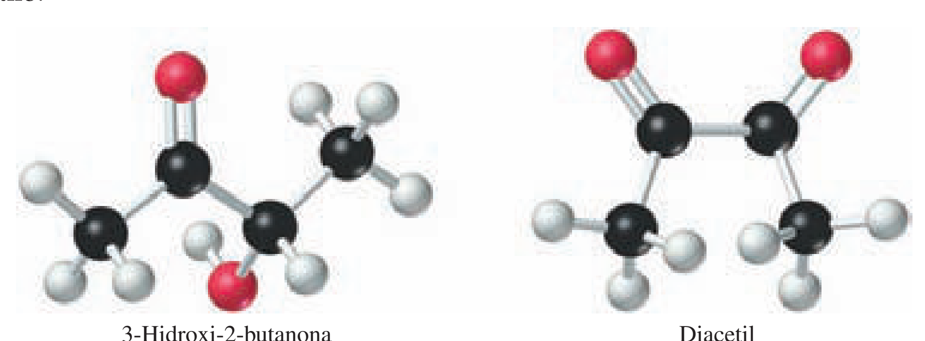
se conocen normalmente como **jabones**. Por ejemplo, la hidrólisis de la triestearina con KOH en disolución acuosa produce glicerina y el jabón estearato de potasio.

$$\begin{array}{l} CH_2OC(=O)(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CHOC(=O)(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2OC(=O)(CH_2)_{16}CH_3 \\ \text{Triestearina} \end{array} + 3\,KOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glicerina} \end{array} + 3\,\underset{\text{Estearato de potasio (un jabón)}}{CH_3(CH_2)_{16}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-K^+} \qquad \textbf{(28.1)}$$

La acción limpiadora de los jabones se describió en la Sección 21.2.

Las grasas y los aceites son ambos triglicéridos (*ésteres de glicerina*) pero se diferencian por la naturaleza de los componentes ácidos de los triglicéridos. Las **grasas** son ésteres de glicerina en los que predominan componentes ácidos *saturados*; son sólidos a temperatura ambiente. Los **aceites** tienen un predominio de ácidos grasos *insaturados* y son líquidos a temperatura ambiente. La composición de grasas y aceites es variable y depende no solo de la especie particular de plantas o animales implicadas sino también de factores alimenticios y climáticos. En la Tabla 28.2 se recogen algunas grasas y aceites comunes.

En estado puro, las grasas y aceites son incoloros, inodoros, e insípidos. Los colores, olores y sabores característicos asociados corrientemente con ellos son debidos a otras sustancias orgánicas presentes como impurezas. El color amarillo de la mantequilla es debido al β-caroteno, un pigmento amarillo que se encuentra también en las zanahorias y en las caléndulas. El sabor de la mantequilla se atribuye al 3-hidroxi-2-butanona y al diacetilo.



3-Hidroxi-2-butanona   Diacetil

TABLA 28.2 Grasas y aceites más frecuentes

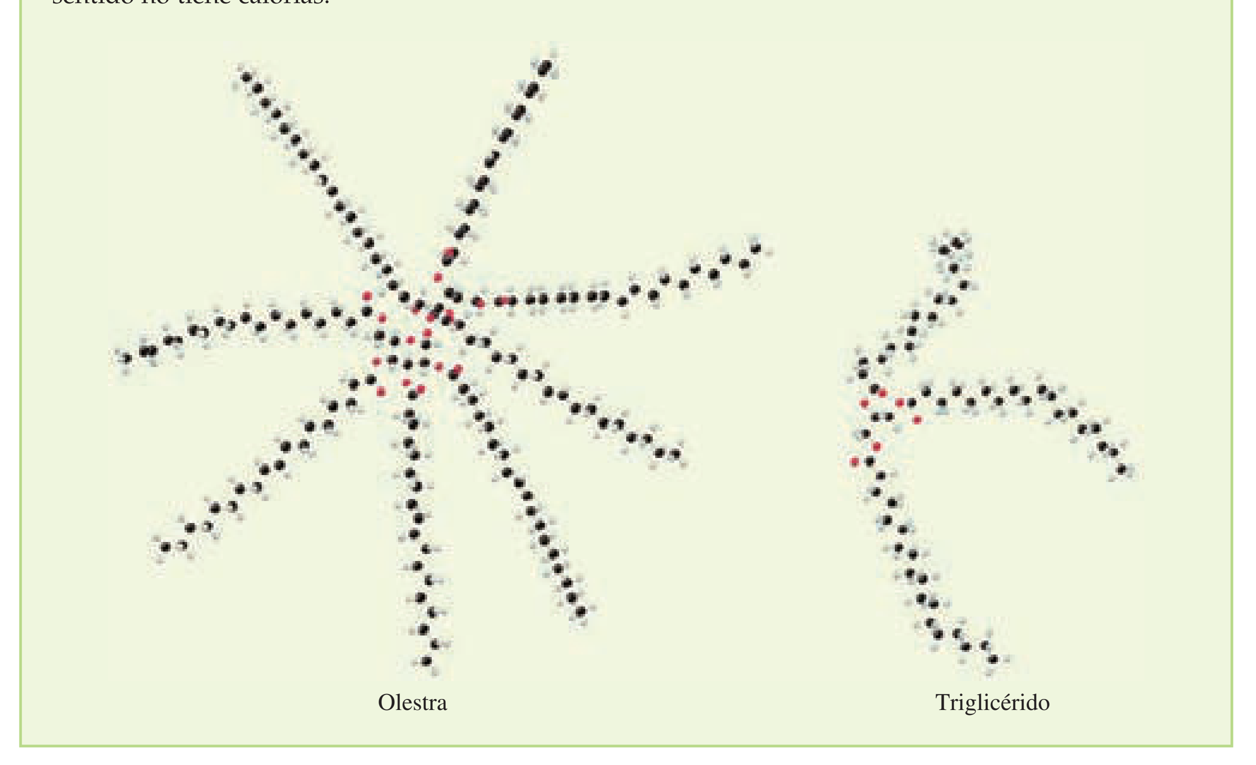
	Componentes ácidos[a], % en masa					
	Saturatos			Insaturados		
Lípido	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Grasas						
Mantequilla	7-10	24-26	10-13	28-31	1-3	0,2-0,5
Manteca	1-2	28-30	12-18	40-50	7-13	0-1
Aceites comestibles						
Maíz	1-2	8-12	2-5	19-49	34-62	—
Cártamo	—	6-7	2-3	12-14	75—80	0,5-1,5

[a] Las fórmulas de los ácidos individuales están indicadas en la Tabla 28.1

28.1 ¿ESTÁ PREGUNTÁNDOSE...?

¿Qué son las grasas «sin calorías»?

En la olestra, un éster de ácidos grasos y sacarosa, la molécula de sacarosa toma el lugar de la glicerina en el esqueleto del éster. Cuando la olestra se quema en una bomba calorimétrica, el calor desprendido es comparable al obtenido en la combustión de otros aceites y grasas. En este sentido, la olestra *sí* tiene calorías. Sin embargo, el esqueleto de sacarosa de la molécula de olestra puede unirse a seis, siete u ocho grupos acilo en lugar de los tres grupos acilo en un triglicérido, como se muestra a continuación. Las enzimas humanas no pueden romper esta molécula tan voluminosa y no se digiere. En este sentido no tiene calorías.



▲ El aceite de maíz tiene la composición aproximada que se indica en la Tabla 28.2. La hidrogenación convierte parte de los ácidos grasos componentes insaturados a saturados, el principal cambio requerido para obtener margarina a partir de aceites vegetales.

Las grasas o aceites insaturados pueden convertirse en saturados por adición catalítica de hidrógeno (hidrogenación). Así, los aceites o grasas de punto de fusión bajo pueden transformarse en grasas de punto de fusión más alto. Estas grasas de puntos de fusión elevado, cuando se mezclan con leche desnatada enriquecida con vitamina A, y se colorean artificialmente, se conocen como *margarinas*. La insaturación de una grasa o un aceite se elimina también cuando la grasa o el aceite se descompone. Las grasas y aceites comestibles se hidrolizan y se rompen los dobles enlaces por oxidación al exponerlos al calor, el aire, y la luz. Cuando sucede esto las grasas se enrancian. Los ácidos grasos de masa molecular baja producidos por esta ruptura tienen olores desagradables, como el ácido butírico en la mantequilla rancia. Frecuentemente se añaden antioxidantes a los aceites cuando se utilizan para cocinar a alta temperatura como en la fritura de patatas u otros alimentos, para retardar este enranciamiento oxidativo.

La evidencia médica indica que existe una relación entre una ingestión elevada de grasas saturadas y la incidencia de enfermedades coronarias de corazón. Por esta razón muchas dietas exigen la sustitución de los ácidos grasos saturados por insaturados en los alimentos. En general, las grasas de los mamíferos son saturadas, mientras que las procedentes de las verduras y marisco son insaturadas.

28.1 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

¿Cuáles son los productos de la saponificación de un mol de palmitooleolinoleato de glicerina con tres moles de hidróxido de sodio?

Fosfolípidos

Los fosfolípidos, o fosfátidos, se encuentran en todas las células animales, principalmente en el tejido nervioso. Proceden de la glicerina, ácidos grasos, ácido fosfórico y una base nitrogenada: la etanolamina en las *cefalinas*, un tipo de fosfolípidos y la colina en las *lecitinas* otro tipo de fosfolípidos). En las siguientes estructuras, R y R′ son grupos alquílicos de cadena larga.

$$\begin{array}{l} CH_2OC(=O)R' \\ RC(=O)OCH \\ CH_2O\text{–}PO(O^-)\text{–}OCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3 \end{array}$$

Fosfatidiletanolamina
(una cefalina)

$$\begin{array}{l} CH_2OC(=O)R' \\ RC(=O)OCH \\ CH_2O\text{–}PO(O^-)\text{–}OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 \end{array}$$

Fosfatidilcolina
(una lecitina)

Fluido extracelular
Proteína
Colesterol
Bicapa de fosfolípido

▲ Una membrana celular es una bicapa (doble capa) de moléculas de fosfolípido con los grupos de cabeza polar orientados hacia la fase acuosa. Otras moléculas de lípidos, como el colesterol, pueden quedar embebidas en la bicapa. Algunas proteínas se encuentran también en la bicapa; las proteínas unidas a la membrana con frecuencia actúan como bombas de iones proporcionando un canal para que los iones pasen a través de ella.

Como las moléculas de jabón, los fosfolípidos tienen una cabeza hidrofílica (las zonas mostradas en azul, correspondientes a fosfatoetanolamina o fosfato-colina) y las colas hidrofóbicas (las dos cadenas alquílicas). Esto capacita a los fosfolípidos para solubilizar y transportar grasas y aceites en medio acuoso, hecho que sucede tanto en el transporte de lípidos en el torrente sanguíneo como en la emulsificación de las grasas y aceites en los aderezos de ensaladas.

Las membranas celulares, la capa más externa de las células vivas, consiste en una bicapa de fosfolípidos que tienen sus cabezas hidrofílicas en un medio acuoso y las partes hidrofóbicas girada hacia dentro en un medio de colesterol y proteínas.

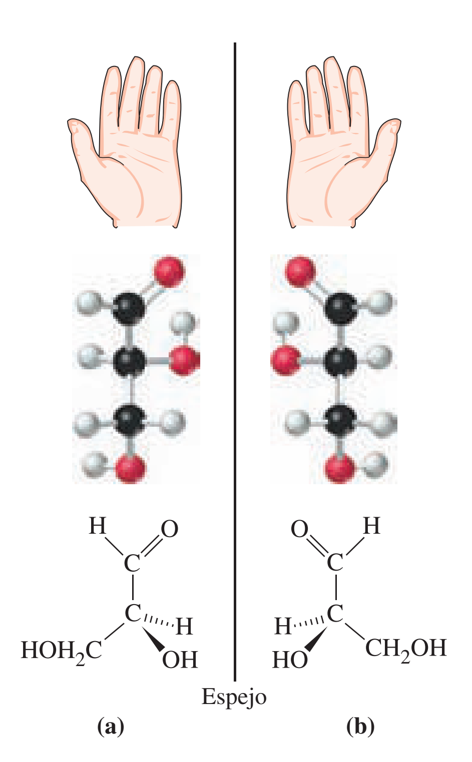
28.3 Hidratos de carbono

Como su nombre indica, los hidratos de carbono tienen la fórmula general: $C_x(H_2O)_y$. Así, la sacarosa, o azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es equivalente a $C_{12}(H_2O)_{11}$. Otra forma más útil de considerar la estructura de los **hidratos de carbono** es como polihidroxi aldehídos, polihidroxi cetonas, sus derivados, y aquellas sustancias que por hidrólisis producen hidratos de carbono. Los hidratos de carbono que son aldehídos se denominan aldosas; los que son cetonas se denominan cetosas. Un hidrato de carbono de cinco carbonos es una pentosa, uno de seis carbonos es una hexosa, y así sucesivamente. Dos hexosas frecuentes son la glucosa y la fructosa, una aldosa y una cetosa, respectivamente, cuyas estructuras se encuentran al margen.

Glucosa	Fructosa
HC=O	CH_2OH
CHOH	C=O
CHOH	CHOH
CHOH	CHOH
CHOH	CHOH
CH_2OH	CH_2OH

El término general para todos los hidratos de carbono es *glicósidos*. Los hidratos de carbono más sencillos son conjuntos de moléculas pequeñas individuales con la fórmula $C_x(H_2O)_y$ y se denominan **monosacáridos**. Los **oligosacáridos** son moléculas mayores formadas por unidades de monosacárido, dos a diez, unidas entre sí. Pueden asignarse nombres que reflejen el número real de dichas unidades presentes, tales como *di*sacárido y *tri*sacárido. Los mono- y oligosacáridos se denominan también **azúcares**. Los **polisacáridos** contienen más de diez unidades de monosacárido en su estructura molecular básica y muchos están en el intervalo macromolecular. En resumen,

Glicosas
- *Monosacáridos*
  - aldosas (aldotriosa, aldotetrosa, . . .)
  - cetosas (cetotriosa, cetotetrosa, . . .)
- *Oligosacáridos* (de dos a diez unidades de monosacárido)
  - disacáridos (p.e., sacarosa)
  - trisacáridos (p.e., rafinosa)
  - y así sucesivamente.
- *Polisacáridos* (más de diez unidades de monosacárido)
  - (p.e., almidón y celulosa)



▶ FIGURA 28.3
Isómeros ópticos del gliceraldehído
La estructura en **(a)** no es superponible sobre **(b)**, exactamente como una mano derecha y una mano izquierda no se pueden superponer.

La glicosa más sencilla es el 2,3-dihidroxipropanal (gliceraldehído), una *aldotriosa*. Como se muestra en la Figura 28.3, el átomo de C central del gliceraldehído tiene cuatro grupos diferentes unidos a él y por tanto es quiral. Como hemos visto en los Capítulos 24 y 27, estas moléculas muestran una forma interesante de estereoisomería, la *isomería óptica*. Hay *dos* estructuras no superponibles para el gliceraldehído. Estas estructuras están relacionadas entre sí como una mano derecha y una izquierda, o como un objeto y su imagen especular no superponible; se denominan *enantiómeros* (*véanse* las Secciones 24.4 y 27.3).

Las moléculas ópticamente activas perturban el plano de polarización de la luz (*véase* la Figura 28.4). Las interacciones entre un haz de luz polarizada y los electrones de un enantiómero producen una rotación del plano de la luz polarizada. Un enantiómero gira el plano de la luz polarizada hacia la derecha, en el sentido de las agujas del reloj, y se dice que es **dextrógiro** (se indica con +). El otro enantiómero gira el plano de polarización de la luz en la misma medida, pero hacia la izquierda, en sentido contrario a las agujas del reloj. Se dice que es **levógiro** (−). Debido a su capacidad para hacer girar el plano de polarización de la luz, los isómeros de este tipo se dice que son *ópticamente activos* y se denominan *isómeros ópticos*. Casi todas las moléculas que presentan isomería óptica poseen al menos un átomo de carbono *asimétrico*, o *quiral*.

▶ Los prefijos *dextro* y *levo* proceden de las palabras latinas *dexter*, que significa derecha y *laevus*, que significa izquierda.

La ordenación de los grupos unidos a un átomo de carbono asimétrico se denomina **configuración absoluta**. Ya se ha descrito el sistema *R, S* de nomenclatura para describir la configuración absoluta de los centros quirales.

▲ FIGURA 28.4
Vista a través del prisma analizador de un polarímetro (véase también la Figura 24.9)
El campo de visión de la luz polarizada de una lámpara de vapor de sodio se separa en dos mitades. El prisma analizador en el ocular ha sido girado en la dirección correcta, en el sentido de las agujas del reloj (a la derecha) o en sentido contrario a las agujas del reloj (a la izquierda), y con un ángulo adecuado, α, (como se muestra en la Figura 24.9) cuando las dos mitades transmiten luz de la misma intensidad (centro). Para ángulos de rotación incorrectos, un semicírculo es más oscuro que el otro.

La configuración del gliceraldehído mostrado en la Figura 28.3(a) es (*S*)-gliceraldehído. En la Figura 28.3(b) se muestra el (*R*)-gliceraldehído. Pero, ¿cuál es la configuración que gira el plano de luz polarizada en sentido dextrógiro (+)? Los estudios de rotación óptica por sí solos no pueden decir cuál de los enantiómeros gira el plano de la luz polarizada en sentido positivo o negativo porque no hay forma de asignar la configuración *R* o *S* a uno de los dos enantiómeros. Es decir, no hay relación entre la configuración absoluta y el signo de la rotación; ambos deben determinarse por métodos independientes. La asignación de la configuración, *R* o *S*, correspondiente al isómero dextrógiro (+) se ha conseguido mediante estudios de rayos X. Estos métodos muestran que el enantiómero que corresponde al isómero dextrógiro (+) tiene la configuración *R* y se denomina (*R*)-(+)-gliceraldehído (*véase* la Figura 28.3b). De la misma manera, se encuentra que el isómero levógiro (−) corresponde a la configuración S y se denomina (S)-(−)-gliceraldehído (*véase* la Figura 28.3a). Es completamente fortuito que la rotación positiva corresponda a la configuración *R.*

El químico alemán Emil Fisher estudió los hidratos de carbono a finales del siglo diecinueve, cuando no se habían desarrollado las técnicas para determinar la configuración de los compuestos. Fisher asignó arbitrariamente la configuración que se muestra en la Figura 28.3b al isómero dextrógiro del gliceraldehído. Designó esta configuración D y la nombró isómero D-(+)-gliceraldehído; el D-(+)-gliceraldehído es (*R*)-(+)-gliceraldehído y el L-(−)-gliceraldehído es (*S*)-(−)-gliceraldehído. Este sistema, ampliado a otras estructuras quirales, se denomina convenio o familia D, L.

Ya se ha visto cómo se utiliza un diagrama de líneas y cuñas para representar la estructura tridimensional de una molécula como el gliceraldehído. No es demasiado difícil dibujar estos diagramas para compuestos que contienen uno o dos centros estéricos pero se complica cuando los compuestos tienen varios centros quirales, como sucede a menudo en los hidratos de carbono. Emil Fisher, además de asignar la configuración (*R*)-(+)-gliceraldehído, introdujo un convenio para representar estructuras tridimensionales en dos dimensiones, denominado ahora **proyecciones de Fisher.**

Las proyecciones de Fisher tienen dos aspectos: el primero es cómo se representa la estereoquímica en un átomo de C quiral en dos dimensiones y el segundo es cómo se ordena el esqueleto de la cadena de carbono en el plano de la página. Primero se dibujan los enlaces entre los átomos de carbono, y sus cuatro sustituyentes se dibujan en forma de cruz con el carbono central en el punto de intersección. Las líneas horizontales representan los enlaces dirigidos hacia el observador; las líneas verticales apuntan hacia fuera, en dirección contraria. Las estructuras de líneas y cuñas continuas y discontínuas tienen que ordenarse de forma que permitan su conversión en proyecciones de Fisher. Considere el (*R*)-(+)-gliceraldehído

CHO
H····C
HO CH$_2$OH
⟶
CHO
H—C—OH
CH$_2$OH
⟶
CHO
H—┼—OH
CH$_2$OH

Para ver la molécula con dos grupos apuntando hacia nosotros, vamos a imaginar que cogemos la molécula por el grupo hidroxilo y el átomo de hidrógeno, y entonces la molécula gira llevando estos grupos hacia nosotros, tal como se muestra. Entonces la proyección de Fisher se dibuja con los grupos H y OH unidos por una línea horizontal y los grupos CHO y CH_2OH unidos por una línea vertical. Observe que el átomo de C central no está dibujado, sino que está, implícitamente, en el punto de intersección de las líneas. Si se incluyera el átomo de C, la proyección de Fisher sería indistinguible de la estructura de Lewis, que no contiene información estereoquímica.

En la notación de Fisher, la fórmula estructural se dibuja de forma que el esqueleto de la molécula se ordena desde arriba hacia abajo con la parte más oxidada de la molécula (—CHO) en la parte superior y la menos oxidada (—CH_2OH) en la inferior. Los grupos unidos, (—H y —OH), se escriben a los lados. Los grupos finales del esqueleto se consi-

▲ **Emil Fischer (1852-1919)**
Fischer fue galardonado con el Premio Nobel en 1902 por su investigación sobre las estructuras de los azúcares. Más tarde también consiguió aclarar cómo las moléculas de aminoácidos se unen para formar las proteínas.

deran dirigidos *hacia detrás* del plano de la página, *en frente* del observador. Los enantiómeros del gliceraldehído se escriben como

CHO | HO—C—H | CH_2OH — (*S*)-(−) Gliceraldehído (L)-(−) Gliceraldehído

CHO | H—C—OH | CH_2OH — (*R*)-(+)-Gliceraldehído (D)-(+)-Gliceraldehído

y se utilizan para establecer la configuración D, L para otros azúcares.

Los grupos —H y —OH en el penúltimo átomo de C, se dirigen *hacia* afuera de la página, *hacia* el observador. Si el grupo —OH en este penúltimo átomo de C está a la *derecha*, la configuración es D. Si el grupo —OH está a la izquierda, la configuración es L. Este convenio se aplica a continuación a las aldosas de cuatro átomos de carbono donde el penúltimo átomo de C y los grupos están sombreados con azul. Todos los azúcares D tienen la misma configuración en este penúltimo átomo de carbono. La Figura 28.5 puede ayudar a describir la relación entre una estructura tridimensional y su representación bidimensional.

CHO | H—C—OH | H—C—OH | CH_2OH — D-(−)-Eritrosa

Espejo

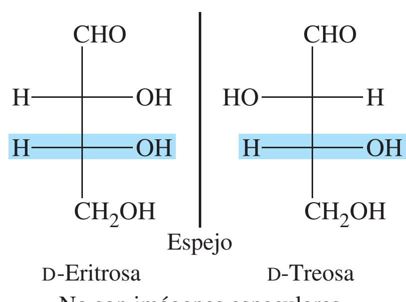
CHO | HO—C—H | HO—C—H | CH_2OH — L-(+)-Eritrosa

CHO | HO—C—H | H—C—OH | CH_2OH — D-(−)-Treosa

Espejo

CHO | H—C—OH | HO—C—H | CH_2OH — L-(+)-Treosa

La D-eritrosa y la L-eritrosa son enantiómeros, como lo son también la D-treosa y la L-treosa. Si comparamos las configuraciones de la D-eritrosa y la D-treosa, observamos que estas dos moléculas *no* son imágenes especulares (*véase* a continuación). Por otra parte, son isómeros entre sí y ambas son ópticamente activas. Los isómeros ópticos que *no* son imágenes especulares entre sí se denominan **diasterómeros**.

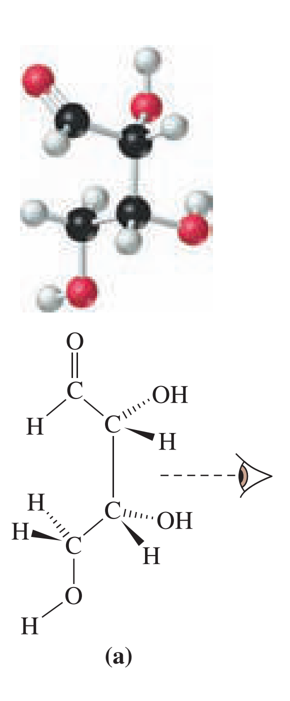


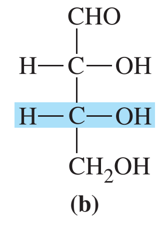
Los enantiómeros difieren solo en la *dirección*, no en la magnitud de la rotación de la luz plano-polarizada. Los diasterómeros sí difieren en la magnitud de la rotación de la luz polarizada. También difieren en las propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, tienen diferentes solubilidades en un determinado disolvente y reaccionan con reactivos químicos a diferentes velocidades.

Una mezcla de cantidades iguales de las configuraciones D y L de una sustancia particular, denominada **mezcla racémica**, no hace girar el plano polarización de la luz ni a la izquierda ni a la derecha. Por ejemplo, la denominación DL-eritrosa significa una mezcla racémica. Frecuentemente, cuando se sintetizan moléculas con centros quirales, el producto es una mezcla racémica. Esto es debido a que la creación de estos centros es un proceso al azar como lanzar al aire una moneda (la misma probabilidad para «cara» o «cruz»). Si se desean isómeros ópticos puros, la mezcla racémica debe separarse en los

RECUERDE

que D y L son semejantes a *R* y *S* y que indican la configuración de un átomo de carbono quiral, pero no indican si el compuesto gira el plano de la luz polarizada hacia la derecha (+) o hacia la izquierda (−).





▲ FIGURA 28.5
La estructura de la D-(−)-eritrosa
La estructura tridimensional **(a)** se representa en dos dimensiones en **(b)**.

D-(+)-Glucosa

α-D-(+)-Glucosa

Alargada

Plegada

Cíclica

◀ FIGURA 28.6
Representación del cierre del anillo en la molécula de glucosa
La cadena lineal de la molécula -de D-(+)-glucosa se pliega hacia atrás sobre ella misma para conseguir que el grupo —OH en el átomo C-5 se aproxime al grupo aldehído del átomo C-1. Se transfiere un protón, y esto es seguido por la formación de un anillo de seis miembros con un átomo de O uniendo a los átomos C-1 y C-5.

dos enantiómeros componentes mediante un proceso llamado *resolución*. En ocasiones esto se realiza con una enzima que reacciona con uno de los enantiómeros pero no con el otro.

Monosacáridos

De las 16 aldohexosas posibles, solamente tres se encuentran en gran cantidad en la naturaleza: D-glucosa, D-manosa, y D-galactosa. Estas tres moléculas de azúcar existen en forma de cadenas lineales en una cantidad muy pequeña (menos de 0,5% para la glucosa); la forma predominante es la *cíclica.* Para la formación del anillo, el grupo —OH del quinto átomo de carbono (C-5) se junta al carbonilo del átomo C-1 y da lugar a un anillo compuesto de cinco átomos de C y un átomo de O, como se ilustra en la Figura 28.6. La conformación de los anillos de seis miembros es del tipo silla (*véase* la Figura 26.12).

Cuando la estructura de la cadena de un azúcar pasa a la forma de anillo, se produce un nuevo centro quiral (asimétrico) en el átomo de carbono C-1. Hay dos orientaciones posibles en ese centro. En la forma α el —OH en C-1 es *axial* (dirigido hacia abajo); en la forma β es *ecuatorial* (se dirige hacia el exterior del anillo). Las formas α y β de la glucosa se han dibujado en la Figura 28.7.

La nomenclatura de los monosacáridos en forma de anillo es complicada, pero cada parte del nombre aporta información precisa. Así, D-(+)-glucosa se refiere a la forma de cadena lineal de la glucosa en la configuración D; el (+) indica que esta forma es

α-D-(+)-Glucosa

β-D-(+)-Glucosa

◀ FIGURA 28.7
Formas α y β de la D-glucosa
En la forma α el grupo —OH en el C-1 es axial (en rojo), dirigiéndose hacia abajo del anillo en forma de silla.
En la forma β, el grupo —OH es ecuatorial y se dirige hacia el exterior del anillo.

dextrógira. El nombre α-D-(+)-glucosa indica la forma de anillo procedente de la D-glucosa con la configuración α en el átomo C-1.

En los monosacáridos, como la glucosa, conocidos como **azúcares reductores**, una cantidad suficiente de la forma de cadena lineal está en equilibrio con la forma cíclica de manera que el azúcar puede dar una reacción de oxidación-reducción con $Cu^{2+}(aq)$. El $Cu^{2+}(aq)$ se reduce a Cu_2O insoluble de color rojo, y la parte aldehídica del azúcar se oxida (a un ácido). La prueba para un azúcar reductor se lleva a cabo en medio alcalino con ion cobre complejado con tartrato (disolución de Fehling) o con ion citrato (disolución de Benedict).

$$\text{Algunos azúcares cíclicos} \rightleftharpoons \underset{\text{forma de cadena lineal}}{\overset{\text{CHO}}{\text{CHOH}}} \xrightarrow{Cu^{2+}} \overset{\text{COOH}}{\text{CHOH}} + \underset{\text{precipitado rojo}}{Cu_2O(s)} \qquad \textbf{(28.2)}$$

28.2 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

Puede utilizarse una proyección de Fisher para representar la D-(−)-glucosa? Explíquelo.

Disacáridos

Dos monosacáridos pueden unirse entre sí con eliminación de una molécula de H_2O entre ellos, una reacción de condensación.

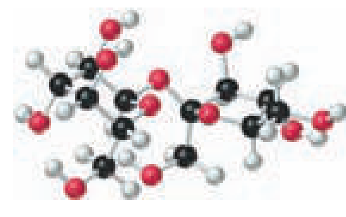
$$\xrightarrow{-H_2O}$$

Enlace glicosídico

Este nuevo enlace formado entre dos monosacáridos se denomina enlace glicosídico y esta combinación de monosacáridos se denomina *disacárido*. Para describir un disacárido debemos considerar la identidad de los monosacáridos que lo forman y si la configuración de la unión entre las unidades de monosacárido es α o β. En la Figura 28.8 se presentan los disacáridos principales que se encuentran de forma natural, maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa.

En la *maltosa* un átomo de H en el grupo hidroxilo del C-1 de una unidad de glucosa reacciona con el grupo hidroxilo del átomo C-4 de una segunda unidad de glucosa. Las dos unidades se unen de la forma α. Es posible el equilibrio entre las formas cíclica y de cadena lineal de la maltosa, de manera que es un azúcar reductor. La maltosa se produce por la acción de la enzima de malta sobre el almidón. La maltosa fermenta, en presencia de levadura, primero a glucosa, y después a etanol y $CO_2(g)$.

La *celobiosa* puede obtenerse por hidrólisis controlada de la celulosa. Es un disacárido de glucosa-glucosa con uniones β. La *lactosa*, o azúcar de la leche, se encuentra de forma natural en la leche, en donde su intervalo de concentración puede ser desde 0% a 7% en diferentes mamíferos. Es un disacárido de galactosa-glucosa con uniones β. La *sacarosa* es el azúcar corriente de mesa (azúcar de caña o de remolacha). Es un disacárido de glucosa-fructosa con uniones $1\alpha, 2\beta$. Ninguna de las dos unidades de azúcar cíclico puede abrirse para formar una cadena, y por lo tanto la sacarosa *no* es un azúcar reductor.



▲ **Sacarosa**

Maltosa (forma α)

Lactosa (forma β)

Celobiosa

Sacarosa

(Unidad de glucosa)

(Unidad de fructosa)

Glucosa Galactosa Fructosa

▲ FIGURA 28.8
Disacáridos más frecuentes

Polisacáridos

Los polisacáridos se componen de unidades de monosacárido unidas en largas cadenas por uniones de oxígeno. El *almidón*, con una masa molecular entre 20 000 y 1 000 000 u, es la reserva de hidratos de carbono de muchas plantas y el componente mayoritario de cereales, arroz, maíz, y patatas. Sus aspectos estructurales se presentan en la Figura 28.9. El *glucógeno* es la reserva de hidratos de carbono de los animales; se encuentra en el hígado y en el tejido muscular. Tiene una masa molecular mayor que el almidón, y las cadenas del polisacárido son más ramificadas. La *celulosa* es el material estructural esencial de las plantas. Es el componente principal de la pulpa de madera, algodón, y paja. La hidrólisis completa de la celulosa produce glucosa. La celulosa tiene una masa molecular entre 300 000 y 500 000 u, que corresponde a 1800-3000 unidades de glucosa. La mayoría de los animales, incluidos los seres humanos, no poseen las enzimas necesarias para hidrolizar las uniones β. Como resultado, no pueden digerir la celulosa. Algunas bacterias de los rumiantes (vacas, ciervos, camellos) y las termitas pueden hidrolizar la celulosa, permitiéndoles utilizarla como alimento. Las termitas, como es sabido, susisten con una dieta de madera.

La fotosíntesis

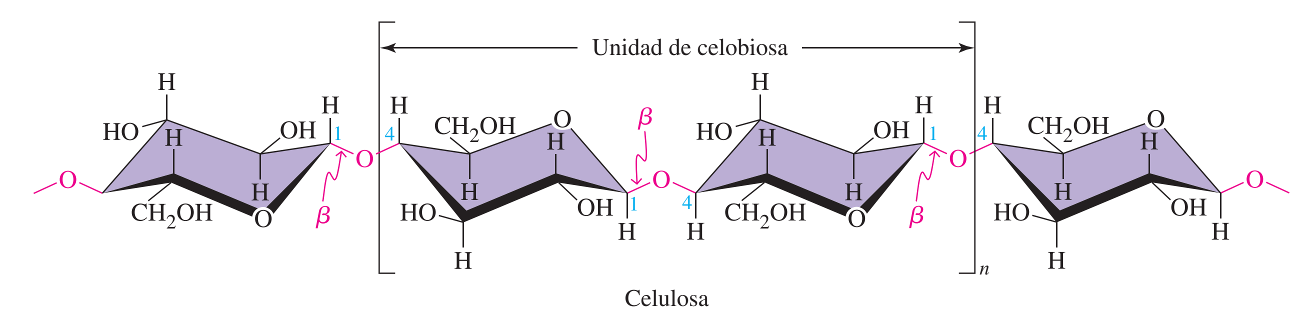
Como hemos observado en las Secciones 7.9 y 24.11, el proceso de fotosíntesis consiste en la conversión por las plantas de dióxido de carbono y agua en hidratos de carbono. La fotosíntesis requiere la clorofila como catalizador (*véase* la Figura 24.25) y la luz solar.

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{luz solar}} C_n(H_2O)_n + n\,O_2 \qquad \textbf{(28.3)}$$

La Ecuación (28.3) está enormemente simplificada. El mecanismo aceptado, actualmente, propuesto por Melvin Calvin (Premio Nobel, 1961), implica hasta 100 etapas secuenciales para la conversión de seis moles de dióxido de carbono en un mol de glucosa. La utilización de carbono-14 como marcador radioactivo fue una gran ayuda en el descubrimiento de este mecanismo. De forma simplificada, el proceso fotosintético completo se divide en dos fases: (1) la conversión de energía solar en energía química, las reacciones con luz; y (2) la síntesis de los hidratos de carbono, favorecida por

Unidad de maltosa

Almidón



▲ FIGURA 28.9
Dos polisacáridos frecuentes
La unión entre el carbono 1 de un anillo y el carbono 4 de otro anillo se designa habitualmente como 1 ⟶ 4. La unión 1 ⟶ 4 entre los monosacáridos de almidón (α) y celulosa (β) son diferentes. Esta diferencia hace que la celulosa sea capaz de formar una cadena de polímero más lineal que el almidón. Esto significa que se forman más enlaces de hidrógeno entre las largas cadenas de polímero de celulosa, haciendo que sea más fuerte la estructura de las plantas.

enzimas. Esta última fase puede tener lugar en ausencia de luz y se denominan reacciones oscuras.

Biomasa

La *biomasa* es cualquier materia viva. Un componente importante de la biomasa es el material orgánico producido por la fotosíntesis, es decir, las plantas o sus constituyentes principales, celulosa, almidón y azúcares. La biomasa de plantas puede utilizarse directamente como combustible o puede convertirse en otros materiales sólidos, líquidos o gaseosos que pueden utilizarse como combustibles o materias primas químicas.

Quizás el método más conocido y más ampliamente utilizado es la fermentación de azúcares a etanol. La fermentación consiste en la descomposición de materia orgánica en ausencia de aire a través de la acción de un microorganismo.

$$\text{azúcar hexosa} \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,CH_3CH_2OH + 2\,CO_2$$

En América del Norte, la principal materia prima para la producción de etanol por fermentación es el maíz.

La conversión del material vegetal en combustibles fósiles requiere procesos geológicos y escalas de tiempo geológicas, limitando la futura disponibilidad de estos combustibles como fuentes de energía y como materias primas. En principio, la mayor parte de los compuestos que ahora se están produciendo a partir de combustibles fósiles, se podrían obtener directamente a partir de celulosa. El metanol, el alcohol de madera, se forma por la destilación destructiva (pirólisis) de la madera. La celulosa puede hidrolizarse a glucosa y después convertirse en etanol por fermentación. Los procesos de fermentación también pueden utilizarse para producir una serie de compuestos oxigenados, alcoholes y cetonas, que pueden convertirse en hidrocarburos. Así, se podría obtener el espectro completo de productos químicos orgánicos a partir de las moléculas simples CO_2 y H_2O. La energía necesaria sería fundamentalmente solar.

▲ Un reactor para la pirólisis de biomasa.

28.4 Proteínas

Cuando se hidroliza una proteína mediante ácidos, bases, o enzimas hidrolíticas, el resultado es una mezcla de α-aminoácidos. Un *aminoácido* es un ácido carboxílico que contiene también un grupo amino $—NH_2$; un α-**aminoácido** tiene el grupo amino en el átomo de carbono α, el átomo de C contiguo al grupo carboxilo. Así las **proteínas** son polímeros de masa molecular elevada compuestos de α-aminoácidos. De los α-aminoácidos conocidos, alrededor de 20 han sido identificados como los bloques de construcción de las proteínas de animales y plantas. Algunos de estos aminoácidos se incluyen en la Tabla 28.3.

Las proteínas son la base del protoplasma y se encuentran en todos los organismos vivos. En los animales, las proteínas, en el músculo, piel, pelo, y otros tejidos, componen la

◄ El nombre «proteína» procede de la palabra griega *proteios*, que significa «de primera importancia», procedencia semejante a la de «protón».

TABLA 28.3 Aminoácidos más frecuentes

Nombre	Símbolo	Fórmula	p*I*[a]
Aminoácidos neutros			
Glicina	Gly	$HCH(NH_2)CO_2H$	6,03
Alanina	Ala	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	6,10
Valina[b]	Val	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$	6,04
Leucina[b]	Leu	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$	6,04
Isoleucina[b]	Ileu o Ile	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)CO_2H$	6,04
Serina	Ser	$HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,70
Treonina[b]	Thr	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)CO_2H$	5,6
Fenilalanina[b]	Phe	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,74
Metionina[b]	Met	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,71
Cisteína	Cys	$HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,05
Cistina	$(Cys)_2$	$[SCH_2CH(NH_2)CO_2H]_2$	5,1
Tirosina	Tyr	$4\text{-}HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$	5,70
Triptófano[b]	Trp	$—CH_2CH(NH_2)CO_2H$, N, H	5,89
Prolina[c]	Pro	$—CO_2H$, N, H	6,21
Aminoácidos ácidos			
Ácido aspártico	Asp	$HO_2CCH_2CH(NH_2)CO_2H$	2,96
Ácido glutámico	Glu	$HO_2CCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	3,22
Aminoácidos básicos			
Lisina[b]	Lys	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$	9,74
Arginina	Arg	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	10,73
Histidina	His	N, $—CH_2CH(NH_2)CO_2H$, N, H	7,58

[a] pH del *punto isoeléctrico*.
[b] Aminoácidos esenciales. Además, la arginina y la glicina son necesarios para los pollitos, la arginina para la rata y la histidina para los niños.
[c] El grupo amino secundario hace que la prolina sea un α-*imino*ácido. Sin embargo, con frecuencia se clasifica con los aminoácidos.

mayor parte de la estructura no esquelética del cuerpo. Como las enzimas, las proteínas catalizan reacciones bioquímicas; como las hormonas, que regulan los procesos metabólicos; y como los anticuerpos, que contrarrestan el efecto de los organismos invasores.

Aminoácidos Además de la glicina ($H_2NCH_2CO_2H$), otros aminoácidos naturales son ópticamente activos, generalmente con una configuración L.

$$\mathrm{R{-}C(H)(NH_2){-}C(=O){-}OH} \equiv \text{Fischer: } \mathrm{H_2N{-}C{-}H}\ (\text{arriba } \mathrm{C(=O){-}OH},\ \text{abajo } \mathrm{R})$$

Un L-aminoácido

La estructura de referencia para establecer las configuraciones absolutas de los aminoácidos es de nuevo el gliceraldehído, con el grupo $—NH_2$ que sustituye al $—OH$ y el $—CO_2H$ al $—CHO$. La molécula mostrada más arriba tiene una configuración L debido a que el grupo $—NH_2$ se sitúa a la *izquierda*.

Algunos aminoácidos que son necesarios para tener un crecimiento y salud adecuados en los seres humanos, no pueden ser sintetizados por el cuerpo. Estos aminoácidos que se denominan *aminoácidos esenciales,* deben ser ingeridos en los alimentos. Ocho de ellos se sabe que son esenciales; la situación de los otros tres no es tan clara (*véase* la Tabla 28.3).

Los aminoácidos son incoloros, cristalinos, sólidos de punto de fusión elevado y son moderadamente solubles en agua. En una disolución fuertemente ácida, pH bajo, el aminoácido existe como catión: un protón de la disolución se une al par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno en el grupo $—NH_2$. En una disolución fuertemente básica, pH elevado, se forma un anión por la pérdida de protones de los grupos $—CO_2H$ y $—NH_3^+$. En un punto intermedio isoeléctrico, se pierde un protón del grupo $—CO_2H$ pero es retenido por el grupo $—NH_3^+$. El resultado es un ion dipolar o un **zwitterion**.

$$\underset{\text{Medio ácido}}{\mathrm{H_3\overset{+}{N}{-}CH(R){-}CO_2H}} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Punto isoeléctrico}}{\overset{\text{Zwitterion}}{\mathrm{H_3\overset{+}{N}{-}CH(R){-}CO_2^-}}} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Medio básico}}{\mathrm{H_2N{-}CH(R){-}CO_2^-}} \qquad \textbf{(28.4)}$$

Los aminoácidos son anfóteros. En la mayor parte de los aminoácidos, la acidez del grupo $—NH_3^+$ es ligeramente mayor que la basicidad del grupo $—CO_2^-$. El grupo mayor de aminoácidos tiene un pH próximo al neutro. El pH en el que predomina la estructura bipolar se llama **punto isoeléctrico**, o p*I* (*véase* la Tabla 28.3). A este pH la molécula no emigra en un campo eléctrico. A un pH superior al p*I*, la molécula emigra hacia el ánodo (el electrodo positivo) y por debajo del p*I*, hacia el cátodo (el electrodo negativo). La mayoría de los aminoácidos básicos tienen un p*I* muy por encima de 7, los ácidos muy por debajo de 7, y la mayor parte de los neutros, ligeramente menor que 7 (5,7-6,1).

Péptidos Dos moléculas de aminoácido pueden unirse con eliminación de una molécula de agua entre ellas. Los aminoácidos unidos así forman un dipéptido. El enlace entre las dos unidades de aminoácido se denomina **enlace peptídico**.

$$\mathrm{H_2N{-}CH(R){-}C(=O){-}OH + H{-}N(H){-}CH(R'){-}CO_2H} \longrightarrow \mathrm{H_2O} + \underset{\text{Un dipéptido}}{\mathrm{H_2N{-}CH(R){-}C(=O){-}NH{-}CH(R'){-}CO_2H}} \qquad \textbf{(28.5)}$$

Enlace peptídico

Un tripéptido tiene tres residuos de aminoácidos y dos uniones peptídicas. Un gran número de unidades de aminoácidos pueden unirse para formar un **polipéptido**.

La unidad de aminoácido presente en un extremo de la cadena polipeptídica tiene un grupo $-NH_2$ libre; este es el extremo N-terminal. El otro extremo de la cadena tiene un grupo $-CO_2H$ libre; es el extremo C-terminal. La estructura polipeptídica se escribe con el extremo N-terminal a la izquierda y el extremo C-terminal a la derecha. El nombre base del polipéptido es el del aminoácido C-terminal. Las otras unidades de aminoácido en la cadena se nombran como sustituyentes de este ácido. Sus nombres cambian la terminación *ina* en *il*. Generalmente también se utilizan abreviaturas para escribir los nombres de los polipéptidos, como se ilustra en el Ejemplo 28.1.

EJEMPLO 28.1 Nomenclatura de un polipéptido

¿Cuál es el nombre del polipéptido cuya estructura se muestra a continuación?

$$H_2N-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\displaystyle CH_2OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

(a) **(b)** **(c)**

Planteamiento

Podemos identificar los tres aminoácidos en este tripéptido con la Tabla 28.3: (a) = glicina; (b) = alanina y (c) = serina. El aminoácido C-terminal es la serina.

Resolución

El nombre es glicilalanilserina (Gly-Ala-Ser).

Conclusión

Cuando se nombran los polipéptidos, siempre se empieza por el N-terminal y se termina por el C-terminal. Recuerde que se sustituye *-ina* por *-il* para todos los aminoácidos excepto para el último que mantiene el *-ina*.

EJEMPLO PRÁCTICO A: ¿Cuál es el nombre del siguiente polipéptido?

$$H_2N-\underset{\underset{\displaystyle CH_3CHOH}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3CHOH}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{\displaystyle CH_2CH_2SCH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

EJEMPLO PRÁCTICO B: Escriba la fórmula estructural del polipéptido serilglicilvalina.

28.3 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

A pH = 7, ¿cuál es la carga más probable de la molécula del tripéptido Gly-Ala-Ser, descrito en el Ejemplo 28.1?

Secuenciación de aminoácidos Suponga que se sabe que un tripéptido consta de tres aminoácidos: A, B y C. ¿Cuál es la estructura correcta: ABC, BAC, …? ¿Puede comprobar que hay seis posibilidades? Por supuesto, para cadenas más largas, el número de posibilidades es enorme. La determinación de la secuencia de los aminoácidos en una cadena polipeptídica es uno de los problemas más importantes en toda la bioquímica. El método utilizado se indica en la Figura 28.10, y en la Figura 28.11 se muestra la estructura de un polipéptido típico, la insulina de vaca.

La distinción entre polipéptidos de gran tamaño y proteínas es arbitraria. Generalmente se acepta que si la masa molecular supera 10 000 u (aproximadamente 50-75 unidades de aminoácido) la sustancia es una proteína. Las proteínas poseen puntos isoeléc-

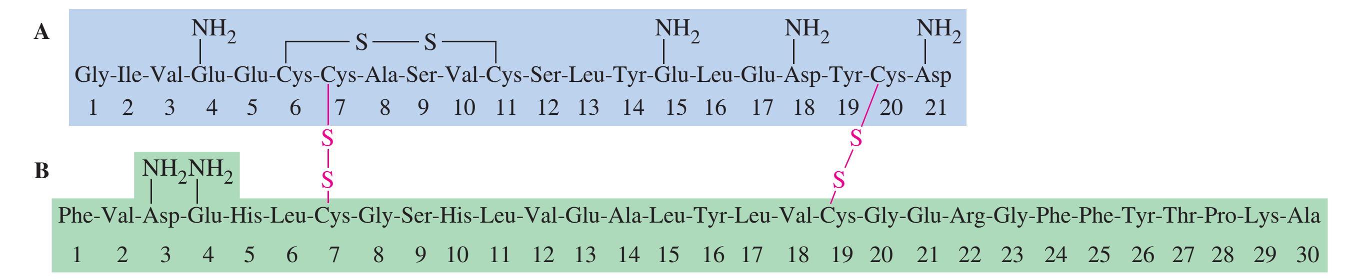
$$O_2N{-}C_6H_3(NO_2){-}F + H_2N{-}CH(R){-}C(=O){-}NH\cdots \longrightarrow O_2N{-}C_6H_3(NO_2){-}NH{-}CH(R){-}C(=O){-}NH\cdots \xrightarrow{\text{hidrólisis}} O_2N{-}C_6H_3(NO_2){-}NH{-}CH(R){-}CO_2H + \text{otros aminoácidos}$$

2,4-dinitrofluorobenceno DNFB (amarillo)

Una cadena peptídica incolora

Aminoácido DNF (amarillo)

▲ FIGURA 28.10
Determinación experimental de la secuencia de aminoácidos
En la reacción entre DNFB y un polipéptido, el aminoácido N-terminal se une al «marcador» amarillo (un grupo dinitrofenil, DNF). Mediante una hidrólisis suave y la utilización repetida del marcador, es posible romper una cadena polipeptídica y determinar la secuencia de las unidades individuales.



▲ FIGURA 28.11
La secuencia de aminoácidos en la insulina de vaca, estructura primaria de una proteína
Hay dos cadenas polipeptídicas unidas por enlaces disulfuro (—S—S—). Una cadena tiene 21 aminoácidos, y la otra, 30. En la cadena A, la Gly en el extremo izquierdo es N-terminal, y la Asp es C-terminal. En la cadena B, la Phe es N-terminal, y la Ala es C-terminal.

tricos característicos, y su acidez o basicidad depende de su composición de aminoácidos. Cuando las proteínas se calientan, se tratan con sales, o se exponen a la luz ultravioleta, se producen cambios profundos y complejos que se conocen como **desnaturalización**. La desnaturalización normalmente lleva a una disminución de la solubilidad y a la pérdida de actividad biológica. Freír o hervir un huevo implica la desnaturalización (coagulación) de la albúmina de huevo, una proteína. Para el «ondulado permanente» de las peluquerías se aprovecha un proceso de desnaturalización que es reversible. Las proteínas que se encuentran en el cabello (p.e., la queratina) contienen uniones disulfuro (—S—S—). Cuando el cabello se trata con un agente reductor, estas uniones se rompen, es un proceso de desnaturalización. En la etapa siguiente, se le da al cabello la forma deseada y, a continuación, se trata con un agente oxidante suave. Las uniones disulfuro se restablecen, y el cabello se queda con la forma dada.

La estructura de las proteínas

Las proteínas poseen cuatro niveles de estructura, normalmente conocidas como estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria. La **estructura primaria** de una proteína se refiere a la secuencia exacta de aminoácidos en las cadenas polipeptídicas que forman la proteína. Pero ¿cómo son las formas de las largas cadenas poliméricas? ¿Son sencillamente flexibles y enredadas como un plato de fideos o hay algún orden dentro de las cadenas y entre las cadenas? La estructura o la forma de los segmentos de la proteína se denomina **estructura secundaria**. En 1951, Linus Pauling y R. B. Corey, basándose en estudios de difracción de rayos X de la polilisina, un polipéptido sintético, propusieron que la orientación de este polipéptido y por consiguiente de las cadenas proteínicas, es *helicoidal*. Una forma espiral, de hélice, o de muelle, puede estar orientada a izquierdas o a derechas, pero debido a que las proteínas están compuestas de L-aminoácidos, su estructura helicoidal está orientada a derechas (*véase* la Figura 28.12).

EJEMPLO 28.2 Determinación de la secuencia de aminoácidos en un polipéptido

Un polipéptido, por hidrólisis completa, produce los aminoácidos A, B, C, D, y E. La hidrólisis parcial y la prueba de secuencia proporcionó aminoácidos sencillos junto con los siguientes fragmentos mayores: AD, CD, DCB, BE, y BC. ¿Cuál debe ser la secuencia de los aminoácidos en el polipéptido?

Planteamiento

Empiece ordenando los fragmentos de la siguiente forma,

```
AD
 DC
 DCB
   BE
  CB
```

Resolución

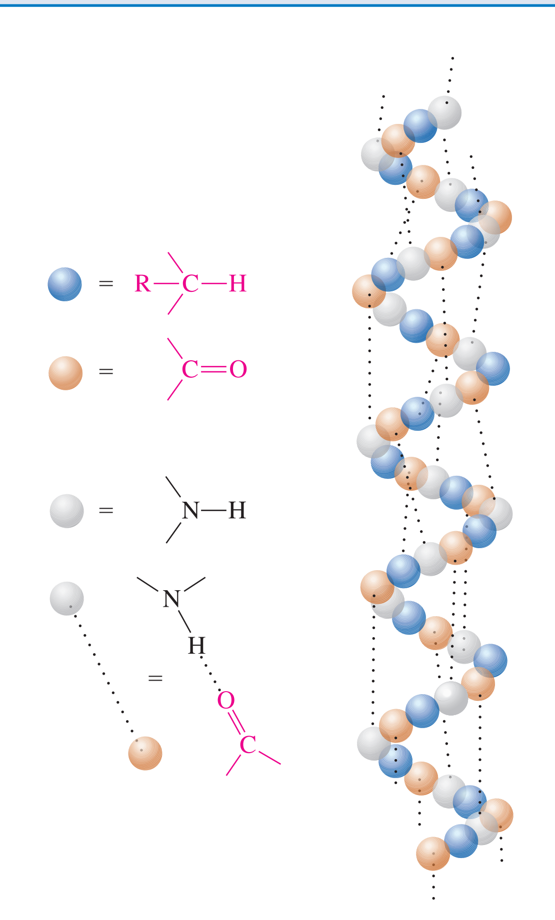
Se observa que la secuencia ADCBE es consistente con los fragmentos observados.

Conclusión

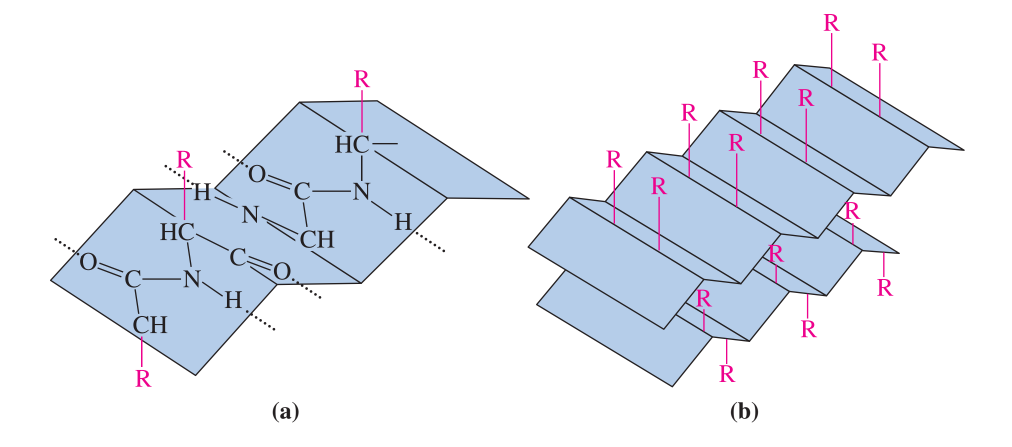
Normalmente escribimos la secuencia empezando con el aminoácido N-terminal y terminamos con el aminoácido C-terminal. Por tanto, la secuencia EBCDA también es posible, debido a que no conocemos si el extremo N-terminal del polipéptido es A o E.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Por hidrólisis completa un pentapéptido proporciona los aminoácidos Val, Phe, Gly, Cys y Tyr. La hidrólisis parcial proporciona los fragmentos Val-Phe, Gly-Cys, Cys-Val-Phe y Phe-Tyr. La glicina (Gly) es el ácido N-terminal. ¿Cuál es la secuencia de aminoácidos en el polipéptido?

EJEMPLO PRÁCTICO B: Por hidrólisis completa, un hexapéptido proporciona los aminoácidos Ala, Gly, Ser, Trp y Val. La hidrólisis parcial proporciona los fragmentos Val-Trp, Gly-Gly-Ala, Ser-Gly-Gly y Ala-Trp. La serina (Ser) es el ácido N-terminal. ¿Cuál es la secuencia de aminoácidos en el polipéptido?



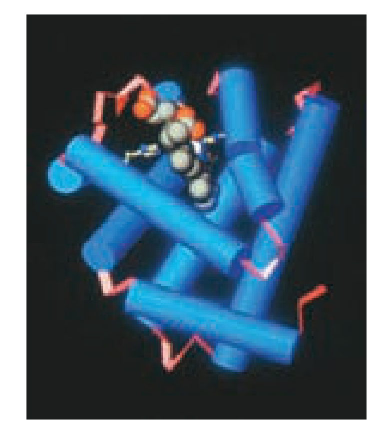
◀ FIGURA 28.12
Estructura secundaria de una proteína, una hélice α
La estructura helicoidal se estabiliza por enlaces de hidrógeno entre grupos $-\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}-$ en una espira y grupos $-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\text{N}}---$ en la siguiente espira. Los grupos R voluminosos se dirigen desde los átomos de la espiral hacia el exterior.



▶ FIGURA 28.13
Modelo de hoja plegada de β-queratina
(a) Una cadena polipeptídica mostrando la dirección de los enlaces de hidrógeno entre los polipéptidos (a la izquierda y a la derecha de la cadena mostrada se encuentran otras cadenas polipeptídicas). Los grupos R voluminosos se extienden por encima y por debajo de la hoja plegada. **(b)** El apilamiento de hojas plegadas.

También son posibles otros tipos de orientaciones. Por ejemplo, la β-queratina y la fibroína de la seda están ordenadas en hojas plegadas. En estas proteínas, las cadenas laterales se extienden por encima y por debajo de las hojas plegadas y se establece enlace de hidrógeno entre moléculas *diferentes* (enlace interpeptídico) uniendo las que están situadas próximas entre sí y separadas alrededor de 0,47 nm en la misma hoja. Estas hojas están apiladas unas sobre otras y separadas alrededor de 1,0 nm, de forma bastante parecida a una pila de láminas de cubiertas de tejado acanalado (*véase* la Figura 28.13). Algunas proteínas, como la gamma globulina, son amorfas: no tienen una estructura secundaria definida.

Muchas proteínas poseen aspectos estructurales adicionales. Por ejemplo, en lugar de ser alargadas, las espiras pueden presentar torsiones, nudos, etc. La situación final de la forma de una molécula de proteína está determinada por la descripción de su **estructura terciaria**. Puesto que el enlace de hidrógeno interno que tiene lugar entre átomos en las vueltas de espiras sucesivas de una hélice de proteína es débil, estos enlaces de hidrógeno deben romperse con facilidad. En particular, se espera que sean reemplazados por enlaces de hidrógeno con moléculas de agua cuando la proteína se encuentra en agua. Esto es, la hélice α debe abrirse y convertirse en una estructura al azar cuando se encuentra en agua. Pero la evidencia experimental indica que esto no sucede. Se concluye que deben estar implicadas otras fuerzas en el entrelazado de las largas cadenas α-helicoidales según formas geométricas definidas. En la Figura 28.14 se muestra la estructura terciaria de la mioglobina. En la Figura 28.15 se describen tres tipos de uniones implicadas en las estructuras terciarias.



▲ FIGURA 28.14
Representación de la estructura terciaria de la mioglobina
La estructura primaria es la de un péptido de 153 unidades en una cadena sencilla. La estructura secundaria implica el arrollamiento del 70% de la cadena en una hélice α.

$$\text{—}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^- \quad H_3\overset{+}{N}\text{—}(CH_2)_4\text{—}$$

Ácido aspártico — Lisina

(a)

$$\text{—}CH_2\text{—}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}O\cdots H\text{—}OCH_2\text{—}$$

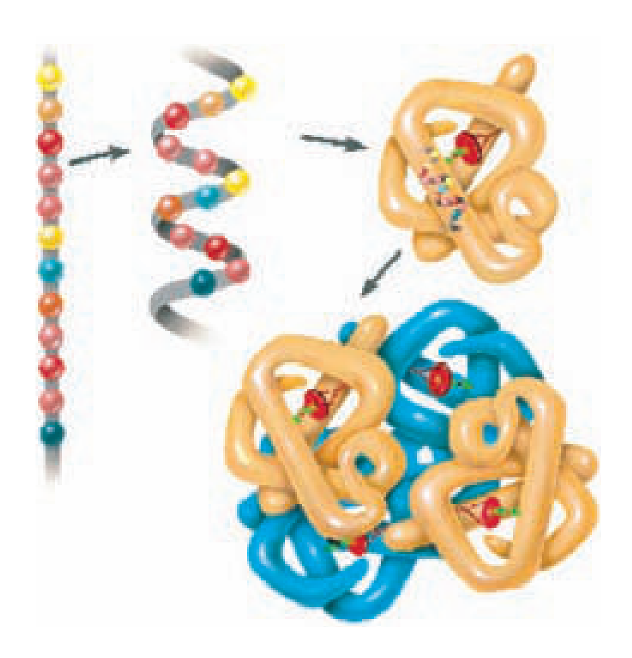
Ácido aspártico — Serina

(b)

$$\text{—}CH_2\text{—}SH + HS\text{—}CH_2\text{—} \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftharpoons}} \text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}$$

(c)

▲ FIGURA 28.15
Uniones que contribuyen a la estructura terciaria de las proteínas
(a) *Uniones salinas*. Interacciones ácido-base entre diferentes espiras. Aquí, el grupo carboxilo de una unidad de ácido aspártico sobre una espira cede un protón al grupo amino libre de una unidad de lisina situada sobre otra. **(b)** *Enlace de hidrógeno*. Las interacciones entre cadenas laterales de ciertos aminoácidos, por ejemplo el ácido aspártico y la serina. **(c)** *Uniones disulfuro*. Puede tener lugar la oxidación del grupo tioalcohol (—SH) altamente reactivo de la cisteína hasta disulfuro (—S—S—), como ocurre en la insulina de vaca.
El plegamiento de una cadena de polipéptido en una estructura terciaria sufre la influencia de un factor adicional. Los fragmentos de las cadenas de hidrocarburo hidrofóbico (grupos R) tienden a apartarse del medio acuoso y se refugian en el interior de la estructura, dejando los grupos iónicos en el exterior.



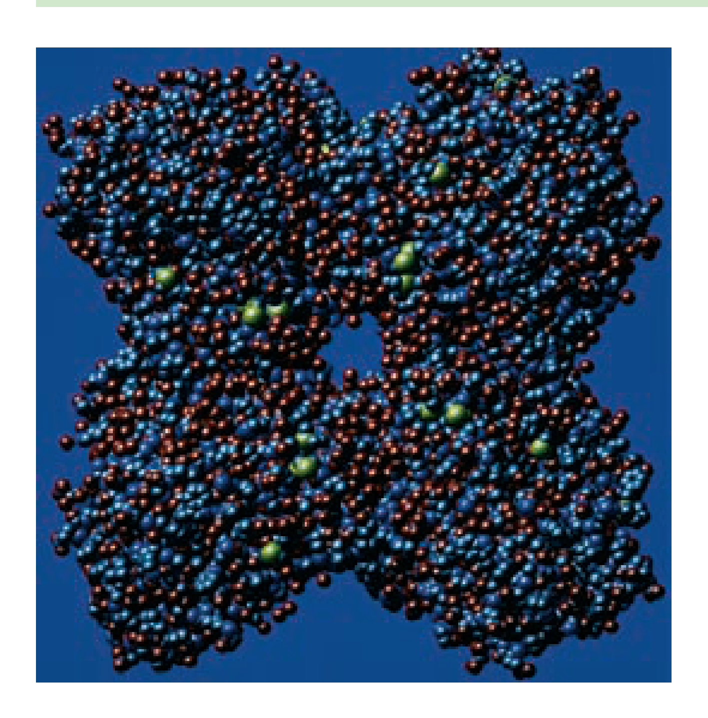
◀ FIGURA 28.16
Los cuatro niveles de la estructura de las proteínas
La hemoglobina es la proteína que lleva el oxígeno en los glóbulos rojos de la sangre. Las unidades hemo que contienen el hierro se muestran como discos rojos. La estructura primaria de la proteína está determinada por su secuencia de aminoácidos. La estructura secundaria (hélice α) se estabiliza por la formación de enlaces de hidrógeno, como se ilustra en la Figura 28.12. La estructura terciaria está determinada por las interacciones entre los grupos R y sus alrededores, provocando que las cadenas polipeptídicas se plieguen de una determinada manera. Finalmente, la estructura cuaternaria es una agregación de dos o más cadenas plegadas, cuatro cadenas en el caso de la hemoglobina. No todas las proteínas tienen estructura cuaternaria.

La molécula de hemoglobina consta de cuatro cadenas polipeptídicas o subunidades separadas. La ordenación de estas cuatro subunidades constituye un orden aún mayor de estructura que se describe como la **estructura cuaternaria**. Los niveles de la estructura proteínica en la hemoglobina, desde la primaria a la cuaternaria, se han dibujado en la Figura 28.16.

Incluso cambios pequeños en la estructura de una proteína pueden tener efectos profundos. La hemoglobina contiene cuatro cadenas polipeptídicas; dos cadenas α con 141 residuos y dos β con 146 residuos. La sustitución de valina por ácido glutámico en una posición en dos de estas cadenas da lugar a la enfermedad de la sangre, a veces mortal, conocida como anemia de las células falciformes. La hemoglobina alterada tiene una capacidad reducida para transportar oxígeno a través de la sangre, si bien parece proporcionar alguna defensa frente al paludismo.

28.4 EVALUACIÓN DE CONCEPTOS

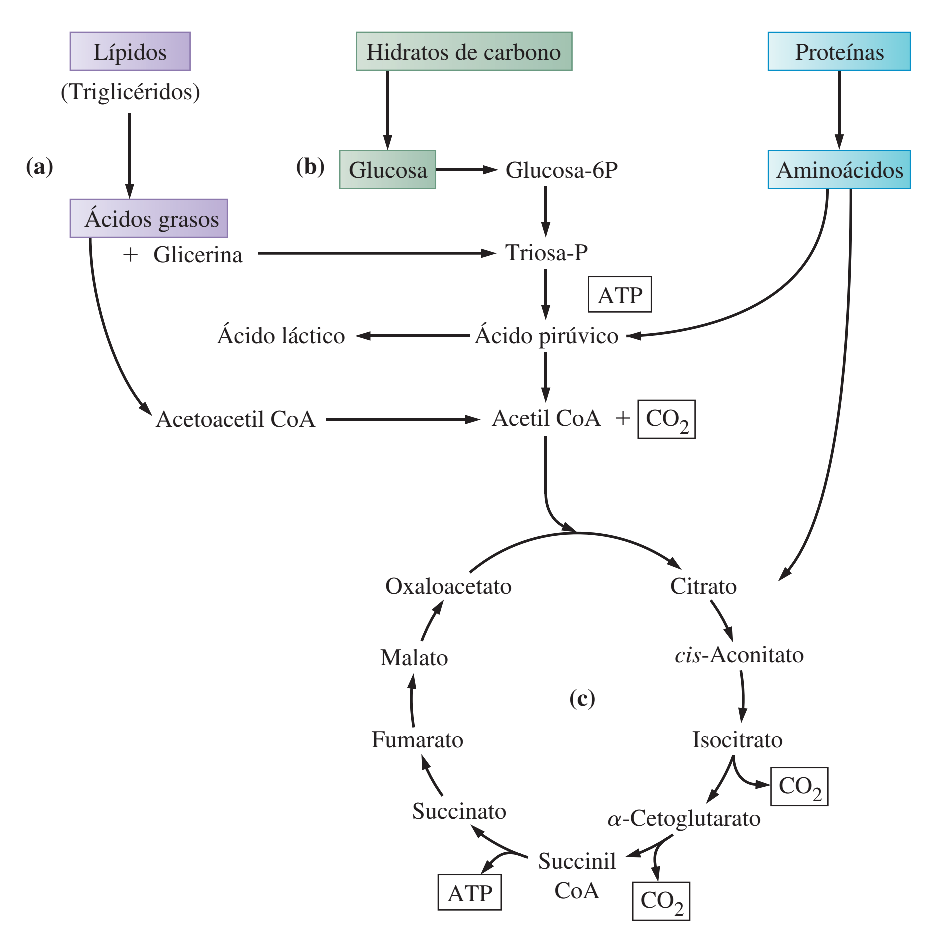
Los polipéptidos pueden plegarse en cadenas helicoidales. ¿Cree que los polisacáridos pueden forman también cadenas helicoidales? Justifique la respuesta.



◀ Una imagen de ordenador de la estructura tridimensional de la ribulosa-1,5-bifosfato carboxilasa-oxigenasa (RuBisCo) que contiene 37 792 átomos. Esta estructura se resolvió en 1988, después de un esfuerzo de 18 años. La RuBisCo es la proteína más abundante sobre la Tierra. La producción mundial anual por las plantas se estima que es de 4×10^{13} g (40 millones de toneladas). La RuBisCo es la enzima que inicia el proceso de fotosíntesis

28.5 Aspectos del metabolismo

Si bien los organismos vivos difieren notablemente en su apariencia, presentan una semejanza sorprendente en las reacciones químicas de sus procesos vitales. La totalidad de estas reacciones se conoce como **metabolismo**. Las reacciones metabólicas por las que se descomponen las sustancias, se describen como *catabolismo*. Las reacciones metabólicas en las que se sintetizan sustancias más complejas a partir de otras más sencillas se denominan *anabolismo*. Las reacciones en las que $\Delta G > 0$ se dice que son *endergónicas*, y aquéllas con $\Delta G < 0$ son *exergónicas*. Las sustancias que intervienen en el metabolismo se denominan *metabolitos*. El metabolismo es un tema complejo que describiremos solo brevemente. La exposición que se hace a continuación, se centra en el esquema del metabolismo de la Figura 28.17.



▲ FIGURA 28.17
Líneas generales del metabolismo
(a) *Sección del ácido graso*. En los ácidos grasos se degradan al mismo tiempo dos átomos de C. Las unidades acetilo entran en el ciclo del ácido cítrico (c) como acetil CoA. **(b)** *Sección de la glicólisis (camino de Embden-Meyerhof)*. Estas reacciones son anaeróbicas, no precisan de oxígeno. Los hidratos de carbono son degradados al azúcar de seis átomos de carbono glucosa, y después a la triosa-P (gliceraldehído-3-fosfato) de tres átomos de carbono. A continuación, se forma el ácido pirúvico de tres átomos de carbono a partir de la triosa-P. El ácido pirúvico pierde una molécula de CO_2, produciendo la unidad acetilo de dos átomos de carbono, que se combina con la coenzima A (CoA) para formar acetil CoA. **(c)** *Ciclo del ácido cítrico (ciclo de Krebs)*. Una unidad acetilo de dos carbonos procedente del acetil CoA se une con la unidad oxaloacetato de cuatro carbonos para producir el ácido tricarboxílico de seis carbonos, ácido cítrico, designado aquí como citrato. Se produce una conversión en dos etapas a isocitrato, seguida de la pérdida de una molécula de CO_2 y la formación de α-cetoglutarato de cinco carbonos. Se pierde otra molécula de CO_2 en la formación de succinil CoA. El resto del ciclo involucra a una serie de importantes ácidos de cuatro carbonos hasta el oxaloacetato. Ahora el oxaloacetato regenerado al final del ciclo se une a otra unidad acetilo, y el ciclo se repite. El cambio global que tiene lugar en el ciclo es que entra en el ciclo una unidad acetilo de dos carbonos y salen dos moléculas de CO_2.

Metabolismo de los hidratos de carbono

El almidón es la principal fuente de energía para los seres humanos y para otros animales. La digestión del almidón comienza en la boca con la acción de las enzimas salivares, las amilasas. El almidón se convierte en maltosa y polisacáridos conocidos como dextrinas. Este proceso continúa brevemente en el estómago hasta que las enzimas son desnaturalizadas por el ácido presente, y la maltosa y los polisacáridos pasan al intestino delgado. Aquí, la amilasa del páncreas completa la conversión de los polisacáridos en maltosa, y la enzima *maltasa* convierte la maltosa en glucosa. La glucosa es absorbida a través de la pared del intestino delgado al torrente sanguíneo y distribuida a otros órganos.

La glucosa finalmente se oxida hasta dióxido de carbono y agua, con liberación de energía. En este proceso el compuesto intermedio más importante es la glucosa-6-fosfato (glucosa-6P). Una vez formada, la glucosa-6P puede transformarse en glucógeno (un polisacárido almacenado en el hígado), reconvertirse en glucosa, o bien ser metabolizada. La ruta metabólica más importante (*véase* la Figura 28.17) implica el camino de la glicólisis anaerobia (en ausencia de aire), seguida por un ciclo anaerobio, el ciclo del ácido cítrico.

◀ En la glucosa-6-fosfato, un grupo fosfato reemplaza al grupo —OH del átomo de carbono C-6 de la molécula cíclica de glucosa (*véase* la Figura 28.7).

```
              O⁻
              |
H₂C — O — P — OH
 |            |
              O
```

Metabolismo de los lípidos

La digestión de grasas y aceites tiene lugar en el intestino delgado por la acción de una combinación de enzimas lipasa. Los productos de esta hidrólisis enzimática son la glicerina, mezclas de mono- y diglicéridos, y ácidos grasos. Estos son absorbidos en el interior del torrente sanguíneo a través de la pared del intestino. La glicerina se transforma en gliceraldehído-3-fosfato (triosa fosfato) y se une a la ruta metabólica de la glucosa descrita anteriormente. Los ácidos grasos se oxidan hasta dióxido de carbono y agua, con liberación de energía, en una serie de reacciones conocidas como oxidación β. En este proceso la oxidación tiene lugar en el átomo de carbono β de un ácido graso, seguido de ruptura del enlace. Así, se forman fragmentos de dos átomos de carbono (ácido acético). El proceso necesita también el concurso de la coenzima A (CoA). Por ejemplo, con el ácido palmítico, $C_{15}H_{31}COOH$, el proceso se repite siete veces, con la formación de ocho moléculas de acetil CoA, que entra en el ciclo de Krebs (*véase* la Figura 28.17).

◀ La estructura del gliceraldehído-3-fosfato es

```
      O
      ‖
      C — H
      |
H  —  C — OH  O⁻
      |       |
H  —  C — O — P — OH
      |       |
      H       O
```

Metabolismo de las proteínas

En el estómago, el HCl(aq) y la enzima *pepsina* hidrolizan aproximadamente el 10% de las uniones amida en las proteínas y producen polipéptidos en el intervalo de masas moleculares de 500 a varios miles de unidades de masa atómica. En el intestino delgado, peptidasas como la tripsina y la quimotripsina, procedentes del páncreas, rompen los polipéptidos en fragmentos muy pequeños. Después estos fragmentos son tratados por la aminopeptidasa y la carboxipeptidasa. Los aminoácidos libres que se obtienen pasan a través de la pared intestinal al torrente sanguíneo, y a todas las células del cuerpo, donde son los bloques de la construcción de las proteínas. La síntesis de las proteínas es dirigida por los ácidos nucleicos ADN y ARN (*véase* la Sección 28.6).

Relaciones energéticas en el metabolismo

Los agentes principales implicados en transferir la energía desde las reacciones exergónicas a las endergónicas son el ***di*fosfato de adenosina** (**ADP**) y el ***tri*fosfato de adenosina (ATP**). La siguiente ecuación representa la conversión de un mol de ATP en un mol de ADP.

$$ATP^{4-} + H_2O \longrightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -32{,}4\ \text{kJ} \qquad \textbf{(28.6)}$$

La Figura 28.18 representa la inversa de la reacción (28.6).

La energía liberada en la oxidación de los alimentos es absorbida por el ADP, que se transforma en ATP. Las enzimas catalizan cada paso de la conversión completa. La oxidación de un mol de glucosa hasta CO_2 y H_2O va acompañada por la conversión de 38 moles de ADP hasta 38 moles de ATP. Estos dos procesos se representan a continuación.

◀ En el Capítulo 19, Apartado Atención a...: *Reacciones acopladas en los sistemas biológicos*, se presentaron aspectos termodinámicos adicionales de las conversiones ADP/ATP, en la página web de MasteringChemistry (www.masteringchemistry.com).

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O \quad \Delta G^\circ = -2880\ \text{kJ}$$

$$38 \times \{ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow ATP^{4-} + H_2O\} \quad \Delta G^{\circ\prime} = 38 \times 32{,}4\ \text{kJ} = 1230\ \text{kJ}$$

ADP^{3-}

H^+/H_2O

ATP^{4-}

▲ FIGURA 28.18
Conversión del ADP al ATP
El ion H^+ que interviene en la reacción y la molécula de agua producida se escriben al lado de la flecha de la reacción principal.

► De acuerdo con la discusión de la capa de valencia expandida (Sección 10.6), se representan en la Figura 28.18 todos los enlaces P con O como enlaces sencillos. Algunas veces estas estructuras se escriben con un doble enlace P con O en cada unidad fosfato.

Así, de los 2880 kJ liberados en la oxidación de un mol de glucosa, 1230 kJ de energía se almacenan en los enlaces de alta energía del ATP. La eficiencia de este almacenamiento de energía es de $(1230/2880) \times 100\% = 43\%$. Es decir, casi la mitad de la energía desprendida en el metabolismo de los hidratos de carbono se almacena en el cuerpo humano para su uso posterior. Esta es una utilización de la energía mucho más eficiente que, por ejemplo, la combustión interna de un motor. Si el metabolismo de la glucosa tuviera lugar en un único paso, con la conversión de exactamente un mol de ADP en un mol de ATP, la eficiencia disminuiría hasta $(32{,}4/2880) \times 100\% = 1{,}1\%$. Así puede verse por qué el metabolismo de la sacarosa es un proceso complejo de múltiples etapas.

Enzimas

Una **enzima** es un catalizador biológico de constitución proteica. Las enzimas son específicas para cada transformación biológica y catalizan una reacción sin que sea necesario un cambio de temperatura o de pH. Originalmente, las enzimas recibieron nombres comunes o triviales, tales como pepsina y catalasa. Sin embargo, la práctica actual consiste en nombrarlas según el proceso que catalizan, utilizando normalmente una terminación en *asa*.

En nuestra discusión de cinética enzimática de la Sección 14.11 se introdujo un modelo para la acción enzimática. De acuerdo con este modelo, una enzima puede ejercer su actividad catalítica solamente después de combinarse con la sustancia que reacciona, el *sustrato*, para formar un complejo. La posición de la enzima en donde se une el sustrato se denomina *posición activa*; algunas enzimas tienen más de una posición activa. La reacción del sustrato (S) con la enzima (E) para formar un complejo (ES) permite que la reacción transcurra vía un camino de energía de activación menor que el camino sin catalizar. Cuando se descompone el complejo, se forman productos (P) y se regenera la enzima.

$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P$$

Un ejemplo es la hidrólisis de la sacarosa. Recuerde (*véase* la Figura 28.8) que la sacarosa es un disacárido de glucosa y fructosa.

sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ + H_2O $\xrightarrow{\text{sacarasa}}$ glucosa $C_6H_{12}O_6$ + fructosa $C_6H_{12}O_6$

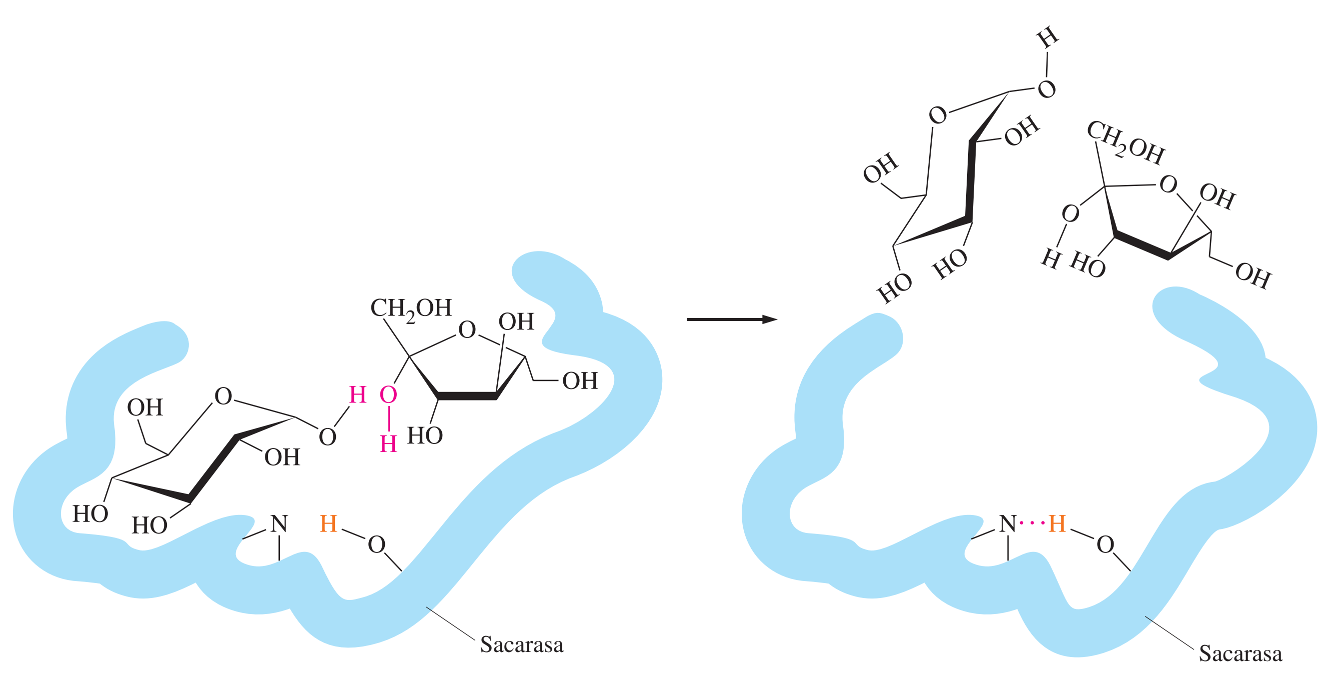
La primera etapa es el enlace de la sacarosa en la posición activa de la enzima sacarasa, como se muestra en la Figura 28.19. Cuando la sacarosa está en la posición activa de la enzima, pueden tener lugar una serie de procesos químicos. Por ejemplo, un protón puede ser transferido desde la sacarasa a la glucosa, lo que ocasiona que se abra la posición activa de la sacarasa, haciendo que el enlace C—O que une la fructosa y la glucosa se debilite. La transferencia de un protón desde la cadena lateral de un aminoácido de la molécula de sacarasa puede destruir el enlace de hidrógeno dentro de la enzima y ocasionar su apertura; este proceso alarga la molécula de sacarosa tirando desde cada extremo, como se sugiere en la Figura 28.20. En esta forma distorsionada, el C—O del disacárido es altamente susceptible de ser atacado por una molécula de agua. La Figura 28.21 muestra cómo se forman glucosa y fructosa después de esta reacción, y el protón transferido vuelve a la sacarasa que recompone la posición activa para retornar a su estado original.

Sacarasa

◀ FIGURA 28.19
La sacarasa se une a la molécula de sacarosa
La figura ilustra la «bolsa» de la enzima sacarasa que se adapta al contenido de sacarosa. La proteína globular sacarasa (en color azul) es mucho mayor que la sacarosa.

Sacarasa

◀ FIGURA 28.20
Cambio en la conformación de la enzima después del enlace del sustrato
Se supone que la transferencia de un protón (en color naranja) desde la sacarasa a la sacarosa abre la estructura de la enzima, conduciendo a un debilitamiento del enlace C—O en la sacarosa.



▲ FIGURA 28.21

Finalización de la reacción catalizada por la enzima

El enlace C—O debilitado de la sacarosa es susceptible de ataque nucleófilo por una molécula de agua (en color rojo) para producir glucosa y fructosa. Estas moléculas más pequeñas escapan de la bolsa diseñada para adaptarse a la sacarosa. La sacarasa vuelve a su estado original con el protón (en color naranja) devuelto al grupo hidroxilo.

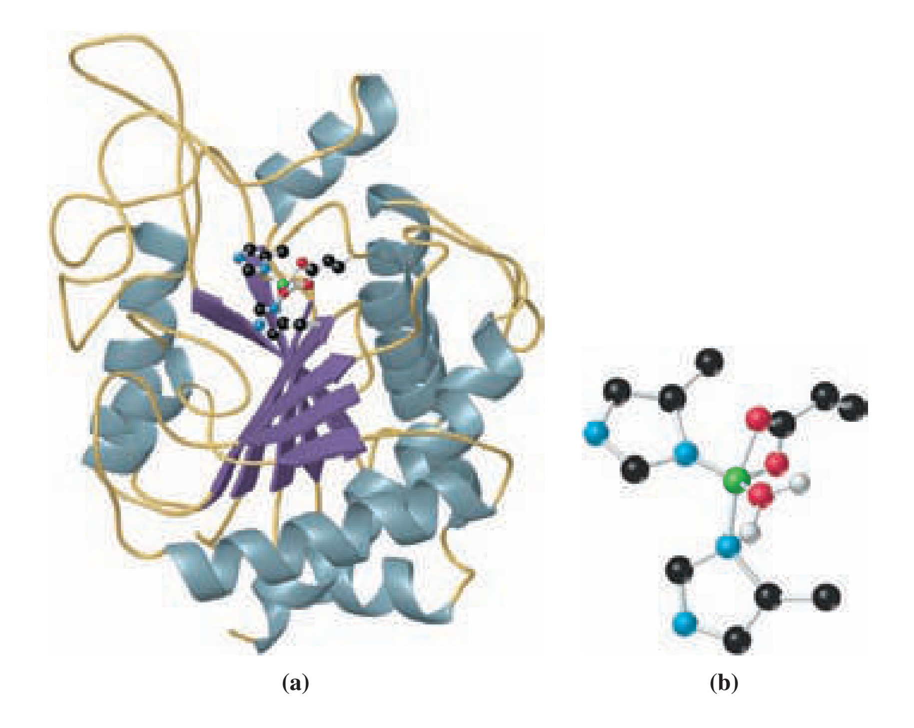
Las moléculas más pequeñas de fructosa y glucosa abandonan la posición activa, y la enzima está preparada para volver a empezar.

Enzimas como la sacarasa no contienen iones metálicos, pero casi una tercera parte de las enzimas conocidas los contienen. Una enzima con un ion metálico en la posición activa es la carboxipeptidasa, una metaloenzima activa en la digestión de proteínas en aminoácidos individuales. En el proceso se rompen todos los enlaces peptídicos entre los aminoácidos. Una molécula de agua se rompe, el H y el OH se agregan a los extremos de la cadena polipeptídica, y se libera un aminoácido. Las reacciones de hidrólisis de este tipo son las inversas de las reacciones de condensación.

Gran parte de los aminoácidos con un grupo terminal amino

Unión peptídica

La carboxipeptidasa separa los aminoácidos uno a uno, partiendo del extremo carboxílico de la proteína sustrato. La enzima consiste en una cadena polipeptídica sencilla que contiene 307 aminoácidos y un único ion Zn(II). Como se muestra en la Figura 28.22, el ion metálico está situado en una hendidura de la molécula, manteniéndose en esta posición por coordinación con tres aminoácidos, dos de histidina y uno de ácido glutámico. El ion Zn(II) adopta una geometría aproximadamente tetraédrica con la cuarta posición de coordinación ocupada por una molécula de agua.



◀ FIGURA 28.22
Estructura de la carboxipeptidasa
(a) En esta ilustración, se combinan la estructura secundaria de las hélices (color gris), hojas plegadas (color morado) y estructura secundaria no específica (color amarillo) para proporcionar una visualización de la estructura terciaria completa de la carboxipeptidasa. **(b)** Coordinación del ion Zn(II) (esfera verde oscuro) en el sitio activo.

Durante la hidrólisis de una proteína por la carboxipeptidasa, el sustrato proteínico se une en la posición activa de la enzima, como se sugiere mediante la Figura 28.23. El sustrato se mantiene cerca del centro de Zn por enlace de hidrógeno con varios aminoácidos en la hendidura. Los detalles del mecanismo no se han determinado de forma concluyente, excepto que se sabe que es el agua coordinada al Zn(II) la que se utiliza en la ruptura del enlace peptídico. La proximidad de la unión peptídica a la molécula de agua altamente polarizada, coordinada al ion Zn(II), permite la ruptura del enlace peptídico y la liberación un aminoácido.

La temperatura óptima para la actividad enzimática es alrededor de 37 °C (98 °F) para las enzimas presentes en los animales de sangre caliente. Por encima de esta temperatura, la actividad enzimática decae al deshacerse las estructuras secundaria y terciaria y distorsionarse la posición activa.

Las dos enzimas descritas aquí proporcionan solamente una visión momentánea de la fascinante química implicada en la acción de las enzimas, que actualmente es un área muy activa de la investigación.

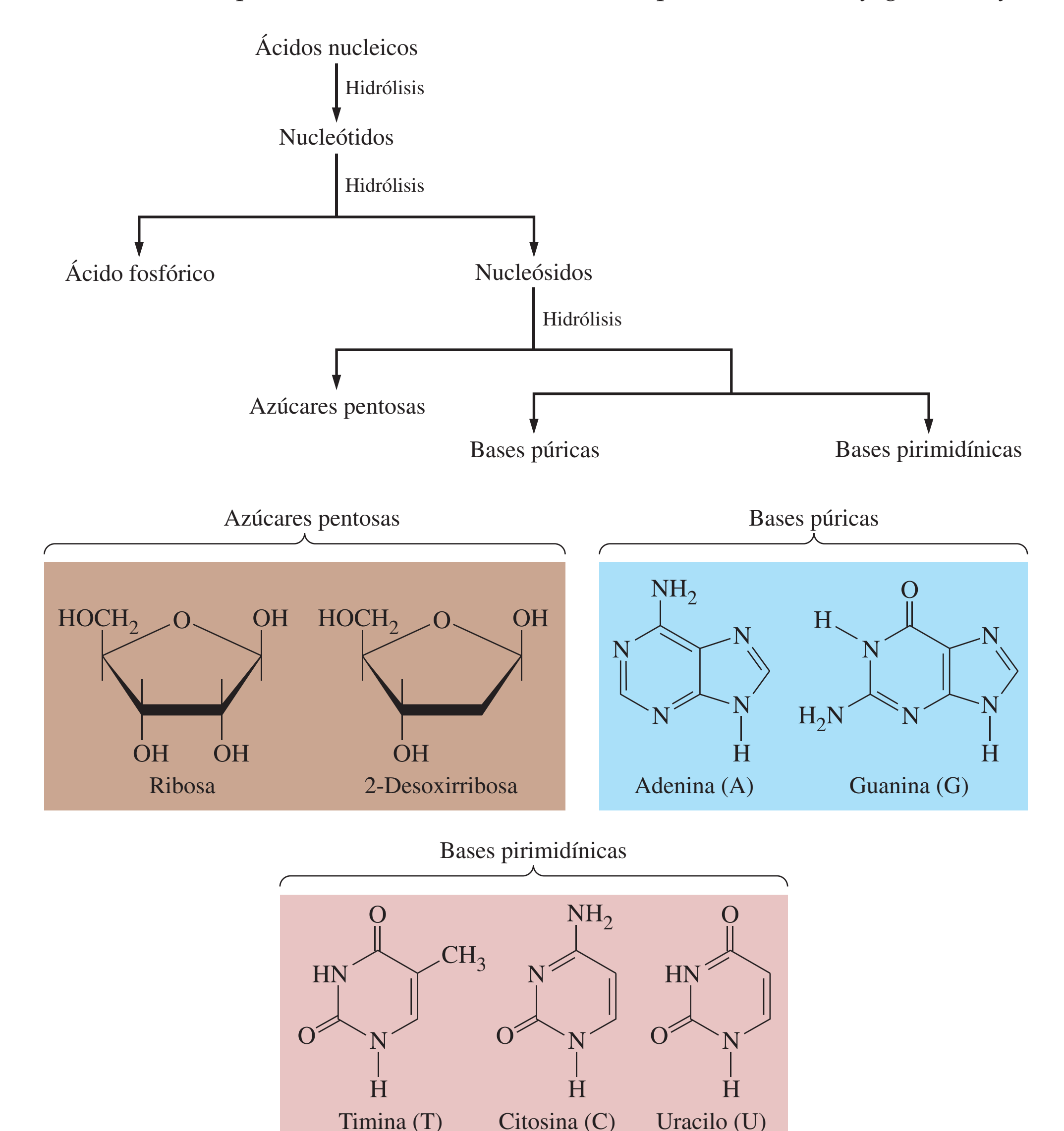
◀ FIGURA 28.23
Enlace de la proteína en el sitio activo de la carboxipeptidasa
Una representación esquemática del C-terminal de una proteína unida en el sitio activo de la carboxipeptidasa. El enlace de hidrógeno con las cadenas laterales de la enzima mantiene a la proteína en su posición para facilitar el ataque nucleófilo de la molécula de agua.

28.6 Ácidos nucleicos

Los lípidos, hidratos de carbono y proteínas, junto con el agua, constituyen alrededor del 99% de la mayoría de los organismos vivos. El restante 1% incluye compuestos de importancia vital para la existencia de la vida. Entre estos se encuentran los **ácidos nucleicos**, que contienen la información que dirige la actividad metabólica de las células. Los dos ácidos nucleicos son el **ADN**, o **ácido desoxirribonucleico**, y el **ARN**, o **ácido ribonucleico**.

El ADN se encuentra en el núcleo de la célula en estructuras cilíndricas denominadas cromosomas, que también contienen proteína. El ADN contiene la información hereditaria que pasa de generación a generación. En posiciones específicas a lo largo del cromosoma están los *genes*, que son secuencias de ADN que controlan la producción de una cadena de proteína.

La Figura 28.24 presenta los constituyentes químicos del ADN y del ARN. El ADN contiene el azúcar pentosa 2-desoxirribosa, las bases púricas adenina y guanina, y las



▲ FIGURA 28.24
Constituyentes de los ácidos nucleicos
Escribiendo las reacciones de hidrólisis en dirección inversa, la combinación de un azúcar pentosa y una base púrica o pirimidínica es un nucleósido. La combinación de un nucleósido con ácido fosfórico es un nucleótido. Un ácido nucleico es un polímero de nucleótidos. Si el azúcar es 2-desoxirribosa y las bases son A, G, T y C, el ácido nucleico es ADN. Si el azúcar es ribosa y las bases son A, G, U, y C, el ácido nucleico es ARN. (El término «2-desoxi» significa sin un átomo de oxígeno en el segundo átomo de carbono.)

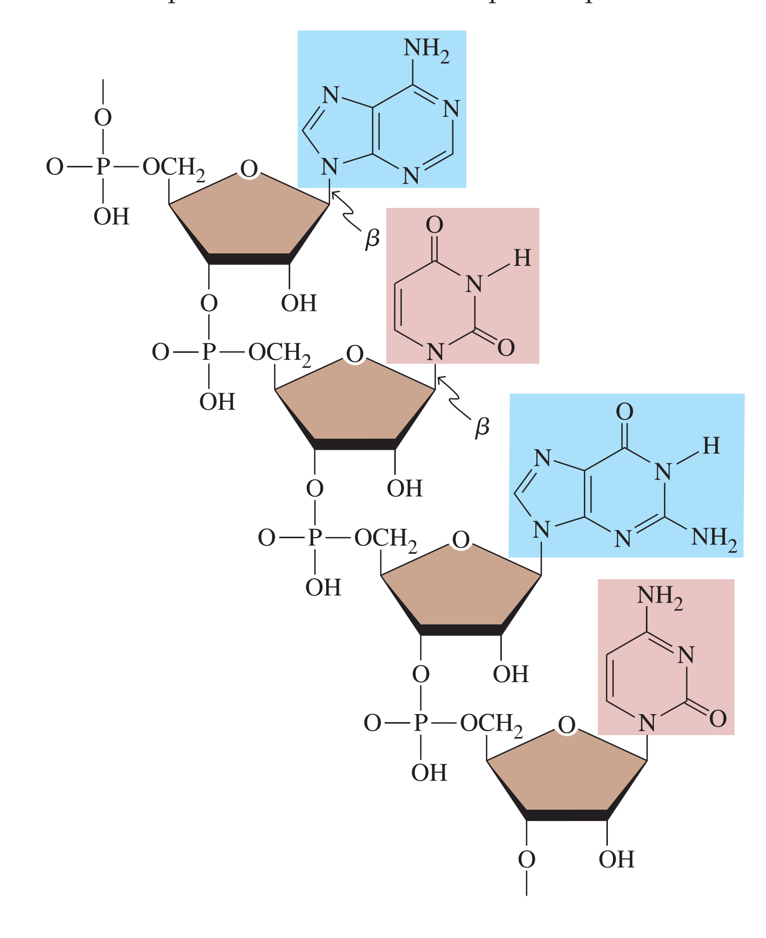
bases pirimidínicas citosina y timina. El ARN difiere en que contiene ribosa en lugar de desoxirribosa, y la base uracilo en lugar de timina. Ambos ADN y ARN contienen grupos fosfato. La combinación de un azúcar pentosa y una base púrica o pirimidínica se denomina *nucleósido*. La combinación de un nucleósido y un grupo fosfato se denomina *nucleótido*. Una molécula de ADN consta de dos cadenas de nucleótidos que se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno y con una torsión que forma una hélice. La figura en el margen ilustra el enlace de hidrógeno entre bases púricas y pirimidínicas. El ARN generalmente consta de una sola cadena pero doblada sobre sí misma para dar estructuras helicoidales u otras estructuras con enlaces de hidrógeno. La Figura 28.25 representa una porción de una cadena de ácido nucleico y muestra cómo se unen los constituyentes mediante grupos fosfato. Si el azúcar es la 2-desoxirribosa y las bases son adenina (A), guanina (G), timina (T) y citosina (C), el ácido nucleico es el ADN. Si el azúcar es la ribosa y las bases son adenina (A), guanina (G), uracilo (U) y citosina (C), el ácido nucleico es el ARN.

▲ **Enlaces de hidrógeno entre una base púrica y una pirimidínica**

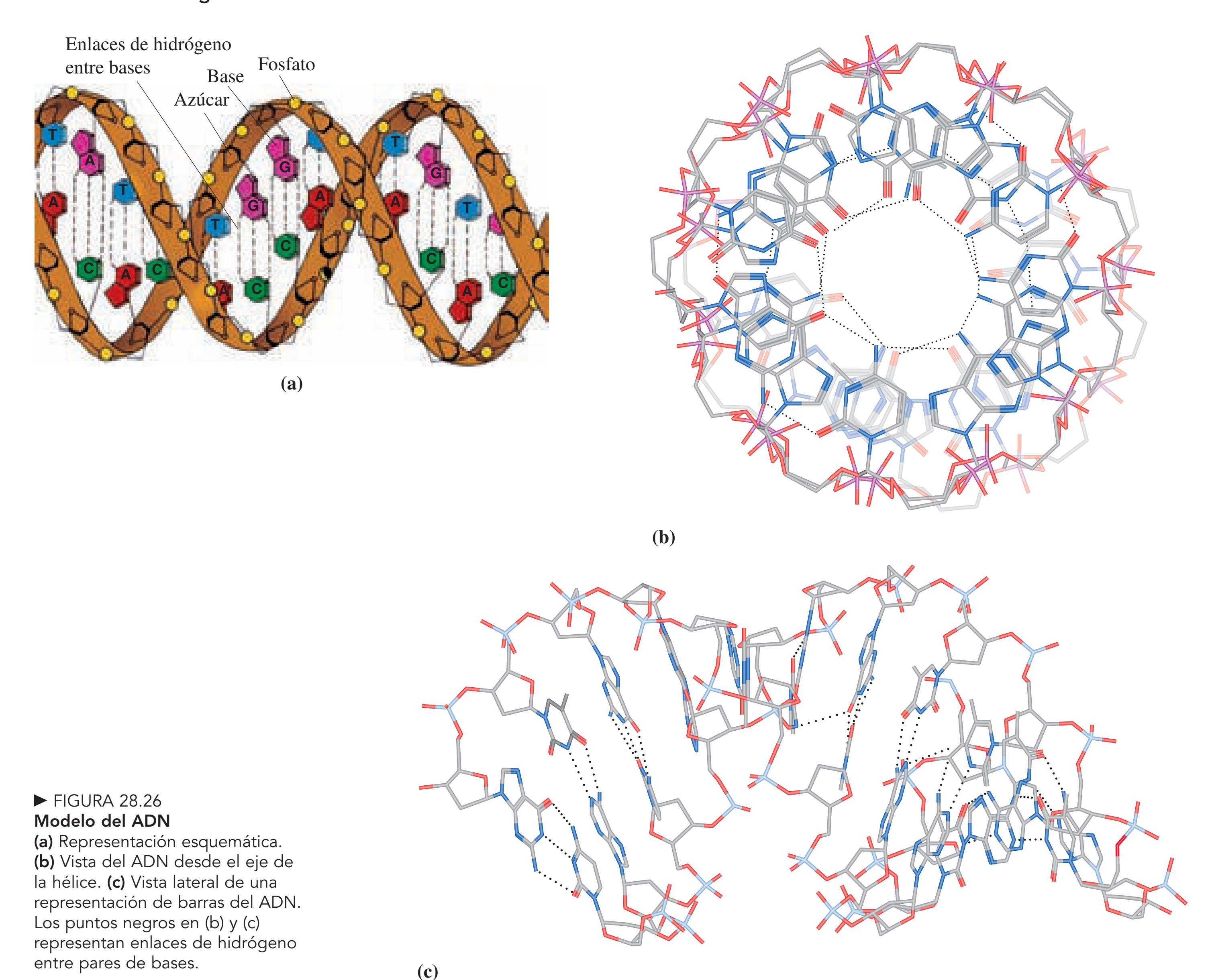
La forma normal para el ADN es una *doble hélice*, como se muestra en la Figura 28.26. La propuesta de esta estructura por Francis Crick y James Watson en 1953 fue uno de los grandes avances científicos de la era moderna. Su trabajo dependió de forma crítica de los estudios precisos de difracción de rayos X del ADN realizados por Maurice Wilkins y Rosalind Franklin, así como de un conjunto de regularidades observadas para las bases púricas y pirimidínicas de los ácidos nucleicos descubiertas por Erwin Chargaff. Estas regularidades, conocidas como *reglas del apareamiento de las bases*, requieren lo siguiente.

1. La cantidad de adenina es igual a la cantidad de timina (A = T).
2. La cantidad de guanina es igual a la cantidad de citosina (G = C).
3. La cantidad total de bases púricas es igual a la cantidad total de bases pirimidínicas (G + A = C + T).

Para mantener la estructura de una doble hélice, debe tener lugar el enlace de hidrógeno entre las dos cadenas sencillas. Las condiciones necesarias para que exista enlace de hidrógeno se dan solo si una A sobre una cadena se sitúa en oposición a una T de la otra, o si una G está en oposición a una C. La C no puede aparearse con T debido a que



◀ FIGURA 28.25
Fragmento de una cadena de ácido nucleico

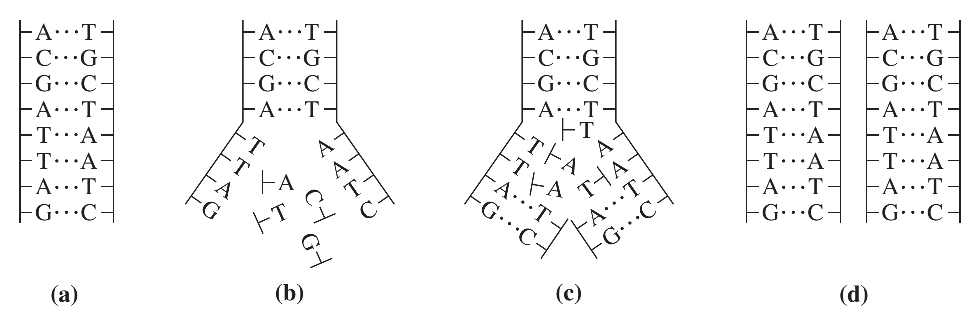


▶ FIGURA 28.26
Modelo del ADN
(a) Representación esquemática. **(b)** Vista del ADN desde el eje de la hélice. **(c)** Vista lateral de una representación de barras del ADN. Los puntos negros en (b) y (c) representan enlaces de hidrógeno entre pares de bases.

las moléculas relativamente pequeñas (un solo anillo) no se pueden aproximar unas a otras suficientemente. La combinación de G y A no puede ocurrir debido a que las moléculas son demasiado grandes (dos anillos).

Las moléculas de ADN tienen una capacidad única para replicarse, es decir, para hacer copias exactas de ellas mismas. La etapa crítica en la replicación en el ADN requiere que la molécula se desenrede en cadenas sencillas. A medida que la molécula se desenreda, los nucleótidos libres presentes en el núcleo comienzan a unirse a las partes expuestas de las dos cadenas sencillas, convirtiendo cada una de ellas en una nueva doble hélice de ADN que consta de una cadena antigua y una cadena nueva (*véase* la Figura 28.27).

Hay dos pruebas, las dos muy convincentes, para pensar que el proceso expuesto tiene lugar realmente así. En primer lugar, se han obtenido micrografías electrónicas de la molécula de ADN en el instante de la replicación. Otro elegante experimento implica el crecimiento de bacterias en un medio que contiene átomos de ^{15}N, de modo que todos los átomos de N de las bases de las moléculas de ADN son ^{15}N. A continuación las bacterias se transfieren a un nutriente con nucleótidos que contienen ^{14}N normal. Aquí se deja que las bacterias se dividan y reproduzcan por sí mismas. Después se analiza el ADN de las generaciones de células producidas. Las de la primera generación, por ejemplo, constan de moléculas de ADN con una cadena que tiene átomos de ^{15}N y la otra con átomos de ^{14}N. Este es exactamente el resultado que se espera si la replicación tiene lugar mediante el proceso de apertura descrito en la Figura 28.27. La importancia central de la secuencia



▲ FIGURA 28.27
Replicación de una molécula de ADN
(a) Una doble hélice de ADN. **(b)** Las dos cadenas empiezan a separarse. **(c)** Los nucleótidos de un fluido celular crecen dentro de la región entre las dos cadenas y se unen a las cadenas expuestas a través de enlaces de hidrógeno. **(d)** Dos dobles hélices de ADN idénticas a la original.

de las bases en el ADN es que actúan como un marco químico para la formación de las proteínas de los organismos; esto es, actúan como los genes. Esto, junto con una discusión del ARN, se describe en el Apartado Atención a... del Capítulo 28 en la página web de Mastering Chemistry.

www.masteringchemistry.com

¿Cómo se transmite el código genético contenido en el ADN a los lugares de síntesis de proteínas? El proceso implica moléculas que actúan como iniciadores, mensajeros, activadores y finalizadores. Para una discusión sobre el proceso y los papeles que juegan varias moléculas, *véase* **el Apartado Atención a… del Capítulo 28, «Síntesis de proteínas y el código genético», en la página web del Mastering Chemistry.**

Resumen

28.1 Estructura química de la materia viva. Una visión panorámica Las cuatro categorías generales de sustancias que se encuentran en los organismos vivos son lípidos, hidratos de carbono, proteínas, y ácidos nucleicos. Las **células**, que son las unidades estructurales fundamentales de los seres vivos, contienen macromoléculas de cada uno de estos tipos (Figura 28.2).

28.2 Lípidos Los **lípidos** son un grupo de sustancias de origen biológico solubles en disolventes no polares o de baja polaridad. Un grupo conocido de lípidos es el de los **triglicéridos**, ésteres de la glicerina con ácidos monocarboxílicos de cadena larga (grasos). Si predominan los ácidos grasos saturados, el triglicérido es una **grasa**. Si alguno de los ácidos grasos componentes tiene insaturación en forma de dobles enlaces, el triglicérido es un **aceite**. La hidrólisis de un triglicérido con una base fuerte, **saponificación**, produce glicerina y sales de los ácidos grasos que los componen (Ecuación 28.1). La sal de un ácido graso es un **jabón.**

28.3 Hidratos de carbono Las moléculas más sencillas de los **hidratos de carbono** son cadenas de polihidroxi aldehídos y cetonas, de cinco y seis átomos de carbono. Estas moléculas se pueden representar mediante las **proyecciones de Fischer**, que son la proyección de las estructuras tridimensionales en dos dimensiones (Figura 28.5). Los hidratos de carbono contienen átomos de carbono quirales, existiendo por tanto isómeros ópticos. Un isómero, designado por *d* o (+) gira el plano de luz polarizada «a la derecha» (en el sentido de las agujas del reloj) y se dice que es **dextrógiro**. Su enantiómero, designado por *l* o (−), gira el plano de luz polarizada «a la izquierda» (en el sentido contrario de las agujas del reloj) y se dice que es **levógiro** (Figura 28.4). Los hidratos de carbono con más de un centro quiral, normalmente son los **diasterómeros**, isómeros ópticamente activos que no son imágenes especulares y por tanto no son enantiómeros. La ordenación de los grupos en un átomo de carbono asimétrico se denomina **configuración absoluta** y se designa por la nomenclatura *R* y *S*. La síntesis de los hidratos de carbono, generalmente conduce a cantidades iguales de enantiómeros en mezclas denominadas **mezclas racémicas**.

Los **monosacáridos** son los hidratos de carbono con estructura más sencilla (Figura 28.7). Se pueden unir de dos a diez unidades de monosacárido para formar un **oligosacárido**, por ejemplo, dos unidades de monosacárido se unen para formar un disacárido (Figura 28.8). Los monosacáridos y oligosacáridos se conocen como **azúcares**. Los **polisacáridos** contienen desde muy pocos hasta varios miles de unidades de monosacáridos. Los más comunes son el almidón, glucógeno y celulosa (Figura 28.9). Un **azúcar reductor** es el que puede reducir el óxido de Cu^{2+} a Cu(I).

28.4 Proteínas Los bloques de construcción básicos de las **proteínas** son unos 20 **α-aminoácidos** diferentes (Tabla 28.3) que consisten en una cadena larga de aminoácidos. Un α-aminoácido tiene un grupo amino y un grupo carboxílico unidos a

la molécula en el átomo de carbono α. El **punto isoeléctrico** es el pH al que el aminoácido existe predominantemente como un ion bipolar, un **zwitterion**. Dos moléculas de aminoácido pueden unirse con eliminación de una molécula de H_2O entre ellos para formar un **enlace peptídico** (Ecuación 28.5). Cuando se unen varios péptidos, se forma una cadena de **polipéptido**. La secuencia lineal de aminoácidos de una proteína se conoce como su estructura primaria (Figura 28.11). La estructura o forma de una cadena de aminoácido completo en una proteína es la **estructura secundaria**. Los diferentes tipos de estructura secundaria incluyen cadenas helicoidales (Figura 28.12) y hojas plegadas (Figura 28.13). La **estructura terciaria** es la ordenación tridimensional de las cadenas de aminoácidos entre sí (Figura 28.14), mientras que la **estructura cuaternaria** es la ordenación de las diferentes cadenas de polipéptidos para formar una biomolécula mayor como la hemoglobina (Figura 28.16). La **desnaturalización** se produce cuando una proteína pierde su actividad biológica debido al desdoblamiento de su estructura terciaria.

28.5 Aspectos del metabolismo Los lípidos, hidratos de carbono, y proteínas son moléculas complejas que se separan en sus unidades más sencillas en los procesos **metabólicos** (Figura 28.17). Los hidratos de carbono se degradan en monosacáridos, las proteínas en aminoácidos y los lípidos en glicerina y ácidos grasos. Finalmente, estos productos de degradación se descomponen en moléculas aún más pequeñas, tales como CO_2, H_2O, NH_3, y urea. **Las enzimas** son proteínas que catalizan las reacciones metabólicas. La energía desprendida en los procesos catabólicos se utiliza para convertir **difosfato de adenosina (ADP)** en **trifosfato de adenosina (ATP)**, que pueden a su vez, satisfacer las necesidades de energía de otros procesos.

28.6 Ácidos nucleicos Los ácidos nucleicos están formados por azúcares (pentosas), bases púricas y pirimidínicas, y grupos fosfato (Figura 28.24). Hay dos tipos de ácidos nucleicos, el **ácido ribonucleico (ARN)** y el ácido **desoxiribonucleico (ADN)** (Figuras 28.25 y 28.26). El ARN contiene el azúcar ribosa, mientras que el ADN el azúcar desoxirribosa. Los ácidos nucleicos llevan la información que dirige la actividad metabólica de las células, y la información hereditaria que pasa de una generación a otra.

Ejemplo de recapitulación

La L-treonina es uno de los aminoácidos esenciales. Se encuentra en las proteínas animales (por ejemplo, huevos y leche) pero es deficiente en algunos cereales, como el arroz. En la actualidad es una práctica común enriquecer los cereales con los aminoácidos esenciales de los que carecen. La estructura de la L-treonina se muestra a continuación.

$$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$

$$pK_{a_1} = 2{,}15 \quad pK_{a_2} = 9{,}12$$

Utilice los datos anteriores para determinar la forma principal de la L-treonina y la dirección en la que migrará bajo la acción de un campo eléctrico en un gel que es 0,25 M en NaH_2PO_4 y 0,50 M en Na_2HPO_4.

Planteamiento

La clave para resolver este problema es considerar que la mezcla NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 es una disolución reguladora que controla el pH del gel. Una vez que se determina el pH del gel, podemos identificar el estado de oxidación para la L-treonina y por tanto la dirección de migración.

Resolución

Utilice el pK_{a_2} de la Tabla 16.4 y la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH del gel.

$$pH = pK_{a_2} + \log([HPO_4{}^{2-}]/[H_2PO_4{}^{-}])$$

y

$$pH = 7{,}20 + \log(0{,}50/0{,}25) = 7{,}50$$

Las estructuras de las tres formas iónicas de la L-treonina que pueden aparecer son

Medio ácido:	*Punto isoeléctrico:*	*Medio básico:*
$CH_3CH(OH)CH(NH_3{}^+)COOH$	$CH_3CH(OH)CH(NH_3{}^+)COO^-$	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COO^-$

El pH del primer punto de equivalencia en la valoración de un ácido diprótico débil viene dado en la Ecuación (17.5). Cuando se aplica a la L-treonina, el resultado es

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2{,}15 + 9{,}12}{2} = 5{,}64$$

La especie predominante en este primer punto de equivalencia de pH = 5,64 es la forma dipolar o zwitterion que no emigraría en un campo eléctrico. Sin embargo, en el gel a pH = 7,50, la concentración del ion hidróxido es 100 veces mayor. La especie predominante es el anión con carga −1. Esta forma de la L-treonina migra hacia el electrodo positivo, el ánodo.

Conclusión

Este problema sugiere dos formas de establecer el punto isoeléctrico de un aminoácido. El primero, utilizado aquí, es calcular el pI combinando los valores de pK_a de un aminoácido poliprótico. Otra forma es encontrar el pH de un gel en el que el aminoácido no migra en presencia de un campo eléctrico, por tanto, pH = pI. Además, la migración en un gel en presencia de un campo eléctrico (electroforésis en gel) puede utilizarse para separar mezclas de aminoácios.

EJEMPLO PRÁCTICO A: Los experimentos de presión osmótica es un método para determinar la masa molar de las proteínas. La mioglobina del músculo del corazón de vaca tiene una masa molar de 16,5 kg por mol. Si se disuelven 0, 500 g de mioglobina de corazón de vaca en 25,0 mL de agua a $T = 298$ K, ¿cuál es la altura, h, de la disolución resultante en un experimento de presión osmótica? [*Sugerencia*: la presión osmótica es equivalente a la presión hidrostática dada en la Ecuación (6.2).]

EJEMPLO PRÁCTICO B: La anhidrasa carbónica es una metaloenzima que cataliza de forma reversible la reacción del dióxido de carbono a ion bicarbonato:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

Este es un mecanismo de transporte del dióxido de carbono desde la célula a los pulmones en los que el ion bicarbonato se convierte en dióxido de carbono y después es exalado. **(a)** Describa un mecanismo posible para la hidratación del dióxido de carbono al ion bicarbonato en el que se indique el movimiento de los electrones. **(b)** En el Capítulo 14, la Ecuación (14.36) representa la velocidad de la catálisis frente a la concentración de sustrato. La Ecuación (14.36) puede expresarse en forma lineal, conocida como ecuación de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_M}{V_{max}} \times \frac{1}{[S]}$$

donde $V_{max} = k_2[E]_0$. Determine K_M y k_2, a partir de los siguientes datos dados a 0,5 °C con una concentración de enzima inicial de 2,3 nM.

Velocidad[a], M s^{-1}	$[CO_2]$, mM
$9{,}02 \times 10^{-5}$	1,25
$1{,}67 \times 10^{-4}$	2,5
$2{,}90 \times 10^{-4}$	5,0
$6{,}47 \times 10^{-4}$	20,0

[a]Datos de H. DeVoe y G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 274 (1961).

Encontrará más cuestiones en el área de estudio en www.masteringchemistry.com

Ejercicios

Estructura y composición de la célula

Los Ejercicios 1 al 4 se refieren a la bacteria Escherichia coli. *Esta es una célula cilíndrica de alrededor de 2 μm de largo y 1 μm de diámetro, un peso alrededor de 2×10^{-12} g y cuyo contenido de agua es de aproximadamente el 80% en volumen.*

1. El pH intracelular es 6,4 y $[K^+] = 1{,}5 \times 10^{-4}$ M. Determine el número de **(a)** iones H_3O^+ y **(b)** iones K^+ en una célula.
2. Calcule el número de moléculas de lípido presentes, suponiendo que su masa molecular promedio es de 700 u y que el contenido de lípido es del 2% en masa.
3. La célula tiene alrededor de 15% de proteína, en masa, con el 90% de esta proteína en el citoplasma. Suponiendo una masa molecular promedio de 3×10^4 u, ¿cuántas moléculas de proteína están presentes en el citoplasma?
4. Una molécula sencilla de ADN cromosómico contiene alrededor de 4,5 millones de unidades de nucleótidos. Si esta molécula se extendiera, de modo que las unidades de nucleótidos estuvieran separados por 450 pm, ¿cuál sería la longitud de la molécula? ¿Qué comparación se puede hacer con la longitud de la célula? ¿Qué sugiere este resultado sobre la forma de la molécula de ADN?

Lípidos

5. Nombre los siguientes compuestos

(a)
$$\begin{array}{l} H_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{15}H_{31} \\ \quad | \\ \;HCO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{17}H_{29} \\ \quad | \\ H_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{11}H_{23} \end{array}$$

(b)
$$\begin{array}{l} H_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{17}H_{33} \\ \quad | \\ \;HCO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{17}H_{33} \\ \quad | \\ H_2CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_{17}H_{33} \end{array}$$

(c) $C_{13}H_{27}CO_2^-Na^+$

6. Escriba las fórmulas estructurales para los siguientes compuestos.
(a) palmitolauroeleoestearato de glicerilo;
(b) tripalmitina;
(c) miristato de potasio;
(d) oleato de butilo.

7. Describa las semejanzas y diferencias entre **(a)** trilaurina y trilinoleína; **(b)** un jabón y un fosfolípido como la lecitina.

8. Escriba una fórmula estructural para un ácido fosfatídico genérico, un ácido que produce una cefalina cuando se esterifica con etanolamina y una lecitina cuando se esterifica con colina. En muchos alimentos tratados se encuentran mono- y diglicéridos. Escriba las fórmulas estructurales para un monoglicérido y un diglicérido genéricos.

9. El ácido oléico es un ácido graso moderadamente insaturado. El ácido linoléico es *poliinsaturado*. ¿Cuál es la característica estructural de los ácidos grasos poliinsaturados? ¿Es el ácido esteárico poliinsaturado? ¿Lo es el ácido eleoesteárico? ¿Por qué supone que el aceite de cártamo es tan recomendado en los régimenes de dietética?

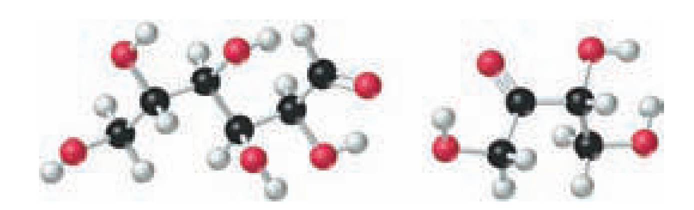
10. El aceite de maíz y el aceite de cártamo son aceites corrientes para cocinar (Tabla 28.2). Pueden transformarse en grasas sólidas por hidrogenación. ¿Qué debe consumir mayor cantidad de H_2(g) en su hidrogenación a grasa sólida, 1 kg de aceite de maíz o 1 kg de aceite de cártamo? Justifique su respuesta.

11. Escriba las fórmulas estructurales para representar los productos de la saponificación de tripalmitina con NaOH (aq).

12. Calcule la masa máxima de jabón de sodio que puede prepararse a partir de 105 g de trimiristato de glicerilo.

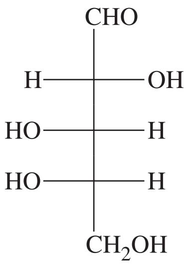
Hidratos de carbono

13. Caracterice los dos azúcares representados a continuación, utilizando la terminología de la Sección 28.3. Indique además si el azúcar tiene una configuración D o L.



14. Escriba la estructura de la forma de cadena lineal de la L-glucosa ¿Determina la estructura si este isómero es levógiro? Justifique su respuesta.

15. A partir de la estructura dada para L-(+)-arabinosa, deduzca la estructura de **(a)** D-(−)-arabinosa; **(b)** un diasterómero de L-(+)-arabinosa.



L-(+)-Arabinosa

16. ¿En qué se parecen y en qué difieren las estructuras representadas para los tres compuestos siguientes? **(a)** β-D-(+)-glucosa, **(b)** D-(−)-arabinosa, **(c)** D-(+)-glucosa.

17. Los términos siguientes están todos relacionados con los estereoisómeros y su actividad óptica. Explique el significado de cada uno de ellos. **(a)** dextrógiro; **(b)** levógiro; **(c)** mezcla racémica; **(d)** (*R*).

18. Los siguientes términos están todos relacionados con los isómeros ópticos. Explique el significado de cada uno de ellos. **(a)** diasterómeros; **(b)** enantiómeros; **(c)** (−); **(d)** configuración D.

19. Explique el significado del término *azúcar reductor*. ¿Cuál es la característica estructural de un azúcar reductor y cuál es la prueba para el azúcar reductor? ¿Qué masa de Cu_2O(s) se formará cuando se someten a esta prueba 0,500 g de glucosa?

20. Hay ocho aldopentosas. Dibuje sus estructuras e indique cuáles son los enantiómeros.

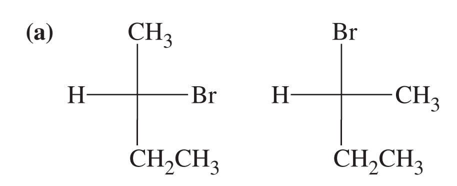
21. Las formas α y β puras de la D-glucosa giran el plano de la luz polarizada 112° y 18,7°, respectivamente (lo que se indica como +112 y +18,7). ¿Estas son dos formas de glucosa enantiómeros o diasterómeros?

22. Cuando una mezcla de las formas α y β puras de la D-glucosa se deja que alcance el equilibrio en disolución, la rotación cambia a +52,7, un fenómeno conocido como mutarrotación. ¿Cuáles son los porcentajes de las formas α y β en la mezcla de equilibrio? (*Sugerencia:* consulte el Ejercicio 21.)

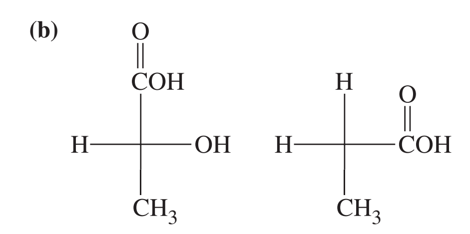
Proyecciones de Fischer y Nomenclatura *R, S*

23. Para cada una de las siguientes parejas de proyecciones de Fischer, decida si representan el mismo compuesto, enantiómeros o diasterómeros. Compruebe su conclusión estableciendo la configuración para cada estereocentro *R* o *S*.

(a)



(b)



(c)

CH_3 / H — Br / H — Br / CH_3 CH_3 / H — Br / H — CH_3 / Br

(d)

COH (C=O) / H — OH / HO — H / COH (C=O)   H / HO — C(=O)—OH / HO — COH (C=O) / H

24. Para cada una de las siguientes parejas de proyecciones de Fischer, decida si representan el mismo compuesto, enantiómeros o diasterómeros. Compruebe su conclusión estableciendo la configuración para cada estereocentro *R* o *S*.

(a)

CH_3 / H — CH_2CH_3 / NH_2 NH_2 / CH_3CH_2 — H / CH_3

(b)

COH (C=O) / H — NH_2 / CH_3 NH_2 / HOC (C=O) — H / CH_3

(c)

CH_3 / H — NH_2 / H_2N — H / CH_3 NH_2 / H — CH_3 / H — NH_2 / CH_3

(d)

CH_2OH / C=O / HO — H / H — OH / CH_2OH H / HO — C(=O)— CH_2OH / HO — CH_2OH / H

25. Vuelva a dibujar cada una de las siguientes moléculas como una proyección de Fischer; a continuación asigne *R* o *S* a cada uno de los estereocentros.

(a) H_3C, H, Cl — C — C — Cl, H, CH_3

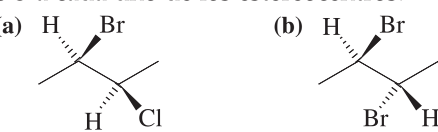
(b) CH_3, OHC, HO — C — C — CO_2H, CH_3, OH

(c) H_2N, H_3C, H — C — C — OH, H, CO_2H

(d) CH_3, H, Cl — C — C — Br, H, CH_3

26. Vuelva a dibujar cada una de las siguientes moléculas como una proyección de Fischer; a continuación asigne *R* o *S* a cada uno de los estereocentros.

(a) **(b)**



(c) H_2N, CH_3, CO_2H, H_3C, H

(d) H, OH, CO_2H, OHC, HO, H

(e) HO, H, CO_2H, HO_2C, HO, H

Aminoácidos, polipéptidos y proteínas

27. Describa cuál es el significado de cada uno de los términos siguientes, utilizando ejemplos específicos cuando sea adecuado: **(a)** α-aminoácido; **(b)** zwitterion; **(c)** punto isoeléctrico; **(d)** enlace peptídico; **(e)** estructura terciaria.
28. Describa cuál es el significado de cada uno de los términos siguientes, utilizando ejemplos específicos cuando sea adecuado: **(a)** polipéptido; **(b)** proteína; **(c)** aminoácido N-terminal; **(d)** hélice α; **(e)** desnaturalización.
29. Escriba las fórmulas de las especies esperadas si el aminoácido fenilalanina se encuentra en **(a)** HCl 1,0 M; **(b)** NaOH 1,0 M; **(c)** una disolución reguladora de pH 5,7.
30. Dibuje las estructuras posibles para el aminoácido histidina a **(a)** pH = 3,0; **(b)** pH = 7,6; **(c)** pH = 12,0.
31. Escriba las estructuras de **(a)** alanilcisteína; **(b)** treonilvalilglicina.
32. Para el polipéptido Met-Val-Thr-Cys, **(a)** escriba la fórmula estructural; **(b)** nombre el polipéptido. (*Sugerencia:* ¿cuál es el aminoácido N-terminal y cuál es el C-terminal?)
33. Una mezcla de los aminoácidos lisina, prolina y ácido aspártico se colocan en un gel tamponado a pH 6,3. Se aplica una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo sumergidos en el gel. ¿Hacia qué electrodo emigrará cada aminoácido?
34. Una mezcla de los aminoácidos histidina, ácido glutámico, y fenilalanina se coloca en un gel tamponado a pH 5,7. Se aplica una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo sumergidos en el gel. ¿Hacia qué electrodo emigrará cada aminoácido?
35. Dibuje las fórmulas estructurales condensadas que muestran la forma que debe esperarse para el aminoácido esencial treonina **(a)** en disoluciones muy ácidas, **(b)** en el punto isoeléctrico, y **(c)** en disoluciones muy básicas.
36. Dibuje las fórmulas estructurales condensadas para los siguientes aminoácidos tamponados a pH 6,0: **(a)** ácido aspártico; **(b)** lisina; y **(c)** alanina.
37. Escriba las estructuras de **(a)** los tripéptidos diferentes que pueden obtenerse a partir de una combinación de alanina, serina, y lisina; **(b)** los tetrapéptidos que contienen dos unidades del aminoácido serina y dos de alanina.
38. Escriba las estructuras de los diferentes tetrapéptidos que pueden obtenerse a partir de una combinación de alanina, lisina, serina y fenilalanina. Obtenga las fórmulas abreviadas de cada uno, tales como Ala-Lys-Ser-Phe, partiendo del extremo N-terminal.
39. Después de realizar la hidrólisis completa de un polipéptido, se obtienen los siguientes aminoácidos: Gly, Leu, Ala, Val, Ser, Thr. La hidrólisis parcial proporciona los siguientes fragmentos: Ser-Gly-Val, Thr-Val, Ala-Ser, Leu-Thr-Val, Gly-Val-Thr. Un experimento que utiliza un marcador establece que la Ala es el aminoácido N-terminal.
    (a) Establezca la secuencia de aminoácidos en este polipéptido.
    (b) ¿Cuál es el nombre del polipéptido?
40. Después de realizar la hidrólisis completa de un polipéptido se obtienen los siguientes aminoácidos: Ala, Gly, Lys, Ser, Phe. La hidrólisis parcial proporciona los siguientes fragmentos: Ala-Lys-Ser, Gly-Phe-Gly, Ser-Gly, Gly-Phe, Lys-Ser-Gly. Un experimento que utiliza un marcador establece que la Ala es el aminoácido N-terminal.
    (a) Establezca la secuencia de aminoácidos en este polipéptido.
    (b) ¿Cuál es el nombre del polipéptido?
41. Describa el significado de la estructura primaria, secundaria, y terciaria de una proteína. ¿Qué es la estructura cuaternaria? ¿Todas las proteínas tienen estructura cuaternaria? Justifique su respuesta.
42. La anemia de células falciformes en ocasiones se describe como una enfermedad «molecular». Haga un comentario sobre lo adecuado de este término.
43. El aminoácido (*R*)-alanina se encuentra en las larvas de insectos. Dibuje la proyección de Fischer de este aminoácido.
44. El aminoácido (*R*)-serina se encuentra en las lombrices de tierra. Dibuje la proyección de Fischer de este aminoácido.
45. Dibuje la estructura de líneas y cuñas para la (*S*)-alanina y (*S*)-fenilalanina.
46. Dibuje la estructura de líneas y cuñas para la (*R*)-prolina y (*S*)-valina.

Ácidos nucleicos

47. ¿Cuáles son los dos tipos de ácidos nucleicos más abundantes? Indique sus componentes principales.
48. Al ADN se le ha llamado el «hilo de la vida». Haga un comentario sobre lo adecuado de esta expresión.
49. Si una cadena de una molécula de ADN tiene la secuencia de bases AGC, ¿cuál debe ser la secuencia de la cadena complementaria? Dibuje una estructura de este fragmento de la doble hélice, mostrando todos los enlaces de hidrógeno.
50. Si una cadena de una molécula de ADN tiene la secuencia de bases TCT, ¿cuál debe ser la secuencia de la cadena complementaria? Dibuje una estructura de esta porción de la doble hélice, mostrando todos los enlaces de hidrógeno.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

51. La molécula proteínica hemoglobina contiene cuatro átomos de hierro. El porcentaje de hierro en masa en la hemoglobina es 0,34%. ¿Cuál es la masa molecular de la hemoglobina?
52. Un volumen de 1,00 mL de una disolución que contiene 1,00 mg de una enzima se desactivó por adición de 0,346 μmol de $AgNO_3$. ¿Cuál es la masa molecular *mínima* de la enzima? ¿Por qué este cálculo proporciona solo un valor mínimo?
53. ¿Cuál es el volumen mínimo de gas natural que se necesita para producir el hidrógeno consumido en la conversión de 15,5 kg del aceite trioleato de glicerilo (trioleína) en la grasa triestearato de glicerilo (triestearina)? El gas natural tiene 92% de CH_4 y 8% de C_2H_6 en volumen, medido a 25,5 °C

756 mmHg de presión. El hidrógeno se obtiene por reformado del gas natural con vapor. Suponga que el gas natural y el vapor son los únicos reactivos y que el dióxido de carbono es el único producto además del hidrógeno.

54. En el texto se indica que hay 16 aldohexosas posibles. Dibuje sus estructuras, e indique cuáles son enantiómeros.

55. El término «epímero» se utiliza para describir diasterómeros que difieren en la configuración alrededor de un *único* átomo de carbono. ¿Qué parejas de las ocho aldopentosas posibles son epímeros?

56. El aminoácido ornitina, que no se encuentra normalmente en las proteínas, tiene la siguiente estructura a un pH de 1,0.

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\overset{|}{+NH_3}}{CH}-\underset{\overset{||}{O}}{C}-OH$$

$$pK_{a_1} = 1{,}94;\quad pK_{a_2} = 8{,}65;\quad pK_{a_3} = 10{,}76$$

¿Cuál es el valor de p*I* de este aminoácido?

57. En el experimento descrito en la Sección 28.6, cada una de las moléculas de ADN de la primera generación de descendientes contiene una cadena con átomos de ^{15}N y otra con ^{14}N. Si el experimento se realizara con una segunda, tercera, y cuarta generación, ¿qué fracciones de las moléculas de ADN tendrán cadenas con átomos de ^{15}N?

58. La bradiquinina es un nonapéptido que se obtiene por hidrólisis parcial de la proteína del suero sanguíneo. Es responsable de una disminución de la presión sanguínea y de un aumento de la permeabilidad capilar. La hidrólisis completa de la bradiquinina proporciona tres unidades de aminoácido de prolina (Pro), dos de arginina (Arg), dos de fenilalanina (Phe), una de glicina (Gly), y una de serina (Ser). Las unidades N-terminal y C-terminal son ambas de arginina (Arg). En un experimento hipotético, la hidrólisis parcial y la prueba de secuencia revelaron los siguientes fragmentos: Gly-Phe-Ser-Pro; Pro-Phe-Arg; Ser-Pro-Phe; Pro-Pro-Gly; Pro-Gly-Phe; Arg-Pro-Pro; Phe-Arg. Deduzca la secuencia de unidades de aminoácidos en la bradiquinina.

59. Con la ayuda de la Tabla de la Sección Atención a... 28 en la página web de Mastering Chemistry, proponga una secuencia plausible de una cadena de ADN que contenga el código para la síntesis del polipéptido Ser-Gly-Val-Ala. ¿Por qué hay más de una secuencia posible para la hebra de ADN?

60. *Véase* el Ejemplo de recapitulación. Una muestra de 1,00 g de treonina se disuelve en 10,0 mL de HCl 1,00 M, y la disolución se valora con NaOH 1,00 M. Dibuje una curva de valoración indicando el pH aproximado para los puntos representativos de la curva [tales como el pH inicial, el punto (o puntos) para la mitad de la neutralización y el punto (o puntos) de equivalencia].

61. Las proyecciones imponen ciertas limitaciones y deben tomarse precauciones al dibujarlas y manipularlas. Demuestre, utilizando el (*R*)-(+)-gliceraldehído como ejemplo, que:
(a) Girando la proyección de Fischer 90° en el plano del papel genera la configuración absoluta opuesta. ¿Cuál es el efecto de la rotación de 180° y 270° en el plano del papel?
(b) Intercambiando dos sustituyentes un enantiómero se convierte en el otro. ¿Cuál es el efecto de dos de estos intercambios?

62. Se aisló y se purificó un pentapéptido a partir de un extracto celular. Una porción del compuesto fue tratada con 2,4-dinitrofluorobenceno (DNFB) y la sustancia resultante se hidrolizó (recuerde la Figura 28.10). El análisis de los productos de la hidrólisis dio como resultado 1 mol de DNP-metionina, 2 moles de metionina, y 1 mol de serina y otro de glicina. Una segunda porción del compuesto original fue hidrolizada parcialmente y se separaron cuatro productos. De forma independiente, los cuatro productos fueron hidrolizados nuevamente, proporcionando los cuatro conjuntos siguientes de compuestos: **(1)** 1 mol de DNP-metionina, 1 mol de metionina, y 1 mol de glicina; **(2)** 1 mol de DNP-metionina y 1 mol de metionina; **(3)** 1 mol de DNP-serina y 1 mol de metionina; **(4)** 1 mol de DNP-metionina, 1 mol de metionina, y 1 mol de serina. ¿Cuál es la secuencia de aminoácidos del pentapéptido?

63. Dieciocho de los diecinueve 1-aminoácidos tienen la configuración *S* en el carbono α (el primer carbono después del carbono carboxílico). La cisteína es el único 1-aminoácido que tiene una configuración *R*. Justifique su respuesta.

64. El nombre sistemático (IUPAC) del aminoácido treonina es ácido (2*S*, 3*R*)-2-amino-3-hidroxibutanoico. Este nombre indica que la treonina tiene dos estereocentros en posiciones 2 y 3, con configuraciones *S* y *R*, respectivamente. Dibuje la proyección de Fischer de la treonina. ¿Cuántos posibles estereoisómeros más hay en la treonina?

65. El acoplamiento de la hidrólisis del ATP con una reacción termodinámicamente desfavorable puede desplazar el equilibrio de una reacción (*véase* el Capítulo 19).
(a) Calcule *K* para la reacción hipotética $A \longrightarrow B$ siendo $\Delta G°'$ igual a 23 kJ mol^{-1} a 25 °C.
(b) Calcule *K* para la misma reacción cuando se acopla con la hidrólisis del ATP ($\Delta G°' = -30$ kJ mol^{-1}). Compare con el valor obtenido en el apartado (a).
(c) Muchas células mantienen razones de [ATP] a [ADP] de 400 y valores superiores. Calcule la razón de [B] a [A] para $[ATP]/[ADP] = 400$ y $[P_i] = 5$ mM. Compare esta razón con la de la reacción sin acoplar.

Problemas de seminario

66. Puede obtenerse información sobre las estructuras de los glicéridos a través de reacciones de saponificación. *El valor de saponificación de un triglicérido es el número de miligramos de KOH que se necesitan para saponificar 1,00 g del triglicérido.* La insaturación de los ácidos grasos de los triglicéridos puede descubrirse estudiando las reacciones en las que se incorpora I_2 a través de dobles enlaces. *El número de yodo es el número de gramos de I_2 que reaccionan con 100 g de un triglicérido.*
(a) Calcule el valor de saponificación del triestearato de glicerilo y el número de yodo del trioleato de glicerilo.
(b) El aceite de castor es una mezcla de triglicéridos en la que aproximadamente el 90% de su contenido en ácidos grasos es de ácido ricinoleico, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. Estime el valor de saponificación y el número de yodo del aceite de castor.

(c) Teniendo en cuenta la composición dada en la Tabla 28.2, estime el intervalo de valores para el valor de saponificación y el número de yodo para el aceite de cártamo.

67. La denominada degradación de Ruff es una reacción de acortamiento de cadena en la que una cadena de aldosa es acortada en un átomo de C, por ejemplo hexosas que se convierten en pentosas. En la degradación de Ruff, la sal de calcio de un ácido aldónico, el ácido carboxílico correspondiente a una aldosa, se oxida con peróxido de hidrógeno. El ion férrico cataliza la reacción. La sal de calcio del ácido aldónico necesaria para la degradación de Ruff se obtiene por oxidación de una aldosa con una disolución acuosa de bromo y añadiendo después hidróxido de calcio. El esquema de la reacción es el siguiente

$$\mathrm{RCH(OH)CHO} \xrightarrow[\text{2. Ca (OH)}_2]{\text{1. Br}_2,\ \text{H}_2\text{O}} \mathrm{RCH(OH)CO_2^-(Ca^{2+})_{1/2}}$$

$$\downarrow \mathrm{H_2O_2},\ \mathrm{Fe^{3+}(aq)}$$

$$\mathrm{RCHO} + \mathrm{CO_2}$$

en donde *R* representa el resto de la cadena de la aldosa.

(a) Demuestre que la D-glucosa puede degradarse hasta D-arabinosa. ¿Qué otra aldosa puede degradarse hasta D-arabinosa?

(b) ¿Qué dos monosacáridos pueden degradarse hasta D-gliceraldehído utilizando solamente una degradación de Ruff?

68. Si se trata el D-(+)-gliceraldehído con HCN en disolución acuosa básica durante tres días a temperatura ambiente, se forman cianhidrinas (*véase* el Capítulo 27). Las cianhidrinas no pueden aislarse, pero se hidrolizan hasta hidroxiácidos en la misma mezcla de reacción utilizando ácido sulfúrico diluido. En este proceso, se forma un nuevo estereocentro en la molécula. Los productos son diasterómeros, formados en cantidades desiguales, y separables uno de otro por recristalización debido a sus diferentes propiedades físicas, incluidas las solubilidades. Se separan los ácidos trihidroxibutanoicos y después se oxidan hasta ácido tartárico con ácido nítrico diluido, que oxida únicamente al grupo del alcohol primario.

(a) Ignorando la estereoquímica, escriba la secuencia de reacciones para las transformaciones descritas anteriormente y de ahí deduzca la estructura del ácido tartárico.

(b) Partiendo de la proyección de Fisher del D-(+)-gliceraldehído y utilizando el esquema de reacciones del apartado (a), dibuje las proyecciones de Fischer de los dos ácidos trihidroxibutanoicos formados y designe los centros quirales como *R* o *S*.

(c) Partiendo de la proyección de Fischer del D-(+)-gliceraldehído y utilizando el esquema de reacciones del apartado (a), dibuje las proyecciones de Fischer de las dos formas del ácido tartárico formado y designe los centros quirales como *R* o *S*. **(d)** Una de las formas del ácido tartárico obtenido es ópticamente activa, girando el plano de la luz polarizada en un sentido negativo (−). El otro isómero formado, denominado ácido *meso*-tartárico, no es ópticamente activo. Explique por qué el otro isómero no es ópticamente activo. Dibuje la estructura de líneas de cuñas de trazos que corresponde a la proyección de Fischer del ácido *meso*-tartárico. ¿Puede describir cómo se relacionan las dos mitades de la molécula? Utilizando las proyecciones de Fischer, escriba las ecuaciones para la conversión del L-(−)-gliceraldehído hasta ácido tartárico. Muestre con claridad la estereoquímica de los ácidos tartáricos que se forman, e indique si espera que sean ópticamente activos.

Ejercicios de autoevaluación

69. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** (+); **(b)** L; **(c)** azúcar; **(d)** α-aminoácido; **(e)** punto isoeléctrico.

70. Describa brevemente cada uno de los conceptos, fenómenos, o métodos siguientes: **(a)** saponificación; **(b)** átomo de carbono quiral; **(c)** mezcla racémica; **(d)** desnaturalización de una proteína.

71. Explique las diferencias principales entre cada par de términos: **(a)** grasa y aceite; **(b)** enantiómero y diasterómero; **(c)** estructura primaria y secundaria de una proteína; **(d)** ADN y ARN; **(e)** ADP y ATP.

72. La sustancia *trilinoleato de glicerilo* (ácido linoléico: $C_{17}H_{31}COOH$) se describe mejor como **(a)** una grasa: **(b)** un aceite; **(c)** una cera; **(d)** un ácido graso; **(e)** un fosfolípido.

73. La mejor descripción de la rotación observada de la luz plano polarizada por una muestra de azúcar etiquetada como DL-eritrosa es: **(a)** a la izquierda; **(b)** a la derecha; **(c)** primero a la derecha y después a la izquierda; **(d)** ni a la izquierda ni a la derecha; **(e)** en el sentido de las agujas del reloj.

74. De los siguientes nombres, el que se refiere a un azúcar sencillo en su forma cíclica (anillo) es **(a)** β-galactosa; **(b)** L-(−)gliceraldehído; **(c)** D-(+)glucosa; **(d)** DL-eritrosa; **(e)** *R*-(+)gliceraldehído.

75. La coagulación de la clara de huevo por ebullición es un ejemplo de: **(a)** saponificación; **(b)** inversión de un azúcar; **(c)** hidrólisis de una proteína; **(d)** desnaturalización de una proteína; **(e)** condensación de aminoácidos.

76. Una molécula en la que se almacena la energía del metabolismo es : **(a)** glucosa; **(b)** ADN; **(c)** ARN; **(d)** glicerina; **(e)** ATP.

77. De los siguientes compuestos, el único que no es un constituyente de una cadena de ácido nucleico es: **(a)** base púrica; **(b)** grupo fosfato; **(c)** glicerina; **(d)** azúcar pentosa; **(e)** base pirimidínica.

78. La estructura de la molécula de ADN se describe mejor como: **(a)** una espiral al azar; **(b)** una doble hélice; **(c)** una hoja plegada; **(d)** una hélice parcial; **(e)** una cadena ramificada.

79. ¿Cuál es la masa máxima de un jabón de sodio que puede obtenerse a partir de 125 g de tripalmitato de glicerilo?

80. Con respecto a la Figura 28.25, identifique las bases púricas, las bases pirimidínicas, los azúcares pentosas, y los grupos fosfato. ¿Es una cadena de ADN o de ARN? Justifique su respuesta

81. El grupo $R - CH_2CH_2NH_2$ ¿a qué aminoácido pertenece?: **(a)** alanina; **(b)** serina; **(c)** treonina; **(d)** arginina; **(e)** ninguno de estos.

82. ¿Qué molécula no es óptimamente activa? **(a)** 1,2-diclorobutano; **(b)** 1,4-diclorobutano; **(c)** 1,3-diclorobutano; **(d)** 1,2-dicloropropano; **(e)** ninguno de estos.

83. ¿Cuál de los siguientes aminoácidos no tienen un carbono quiral? **a)** glicina; **(b)** alanina; **(c)** treonina; **(d)** lisina; **(e)** ninguno de estos

84. Los enantiómeros siempre **a)** tienen un carbono asimétrico; **(b)** tienen diferentes propiedades físicas; **(c)** cambian el color de la luz; **(d)** giran el plano de polarización de la luz; **(e)** ninguno de estos.

85. El grupo R de la valina es **(a)** $-CH_2OH$; **(b)** $-CH_2COOH$; **(c)** $-CH(CH_3)_2$; **(d)** $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$; **(e)** ninguno de estos.

86. Los aminoácidos se unen formando proteínas por **(a)** uniones 3´-5´; **(b)** un enlace glicosílico; **(c)** uniones $\beta(1 \longrightarrow 4)$; **(d)** una reacción de condensación; **(e)** ninguno de estos.

87. ¿Cuál de los siguientes ácidos grasos es insaturado? **(a)** ácido palmítico; **(b)** ácido oléico; **(c)** ácido láurico; **(d)** ácido esteárico; **(e)** ninguno de estos.

88. La hidrólisis completa de un pentapéptido produce los siguientes aminoácidos: valina, fenilalanina, glicina, cisteína y tirosina. La hidrólisis parcial produce los siguientes fragmentos: Val-Phe; Cys-Gly; Cys-Val-Phe; Tyr-Phe. Si la glicina es el ácido N-terminal, ¿cuál es la secuencia de aminoácidos en el polipéptido?

89. El Apéndice E describe los mapas conceptuales. Construya un mapa conceptual ilustrando los conceptos de la Sección 28.4.

Apéndice

Operaciones matemáticas

A.1 Aritmética exponencial

Las magnitudes de las medidas que aparecen en este texto varían desde valores muy pequeños hasta muy grandes. Por ejemplo, la masa de un solo átomo de hidrógeno es 0,00000000000000000000000167 g, y el número de moléculas en 18,0153 g de la sustancia agua es 602 214 000 000 000 000 000 000. Estos números son difíciles de escribir de forma convencional y todavía más engorroso es manejarlos en cálculos numéricos. Estos números se pueden simplificar mucho si se expresan en forma exponencial. La *forma exponencial* de un número consiste en un coeficiente (un número con un valor entre 1 y 10) multiplicado por una potencia de 10.

El número 10^n es la *potencia enésima* de 10. Si n es *positivo*, 10^n es *mayor que 1*. Si n es *negativo*, 10^n está *entre 0 y 1*. El valor de $10^0 = 1$.

Potencias positivas	*Potencias negativas*
$10^0 = 1$	$10^0 = 1$
$10^1 = 10$	$10^{-1} = \frac{1}{10} = 0{,}1$
$10^2 = 10 \times 10 = 100$	$10^{-2} = \frac{1}{10 \times 10} = \frac{1}{10^2} = 0{,}01$
$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$	$10^{-3} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10} = \frac{1}{10^3} = 0{,}001$

Para expresar el número 3170 en forma exponencial se escribe

$$3170 = 3{,}17 \times 1000 = 3{,}17 \times 10^3$$

Para el número 0,00046 se escribe

$$0{,}00046 = 4{,}6 \times 0{,}0001 = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

A continuación se ilustra un método sencillo de pasar un número a la forma exponencial evitando etapas intermedias.

$$3\underbrace{170}_{3\,2\,1} = 3{,}17 \times 10^3$$

$$0{,}\underbrace{0004}_{1\,2\,3\,4}6 = 4{,}6 \times 10^{-4}$$

Es decir, para expresar un número en forma exponencial:

- desplace la coma decimal hasta obtener un coeficiente con un valor entre 1 y 10.
- el exponente (la potencia) de 10 es igual al número de dígitos que se ha desplazado la coma.
- si el punto decimal se mueve *hacia la izquierda*, el exponente de 10 es *positivo*.
- si el punto decimal se mueve *hacia la derecha*, el exponente de 10 es *negativo*.

Para pasar un número de la forma exponencial a la convencional, desplace la coma decimal el número de posiciones indicadas por la potencia de 10, es decir,

$$6{,}1 \times 10^6 = 6{,}\underbrace{1\,0\,0\,0\,0\,0}_{1\,2\,3\,4\,5\,6} = 6\,100\,000$$

$$8{,}2 \times 10^{-5} = 0\underbrace{0\,0\,0\,0\,8}_{5\,4\,3\,2\,1},2 = 0{,}000082$$

► Las instrucciones que se dan aquí son para una calculadora electrónica de las más frecuentes. Las teclas que es necesario pulsar pueden cambiar un poco según la calculadora utilizada. Consulte las instrucciones específicas en el manual de instrucciones suministrado con la calculadora.

Los números exponenciales pueden introducirse fácilmente en las calculadoras electrónicas diseñadas para el trabajo científico y de ingeniería. Un procedimiento frecuente consiste en teclear el número y a continuación la tecla «EXP» o «EE». Así para introducir el número $6{,}57 \times 10^3$ se necesitan pulsar las siguientes teclas:

[6] [.] [5] [7] [EXP] [3]

y el resultado que aparece en la pantalla es [$6{,}57^{03}$].
Para el número $6{,}25 \times 10^{-4}$, se teclea

[6] [.] [2] [5] [EXP] [4] [±]

y el resultado mostrado es [$6{,}25^{-04}$].

Algunas calculadoras tienen la posibilidad de convertir automáticamente todos los números y resultados calculados a la forma exponencial, independientemente de la forma en que se introduzcan los números. Para hacer esto se fija la forma de expresar los números y generalmente se puede fijar también el número de cifras significativas utilizadas para mostrar los resultados.

Adición y sustracción

Para sumar o restar números escritos en la forma exponencial, exprese primero las cantidades con *la misma potencia de 10*. A continuación sume o reste los coeficientes según se indique. Es decir, considere la potencia de 10 como si se tratase de la unidad común de los términos que deben sumarse y/o restarse. En el ejemplo que sigue, convierta $3{,}8 \times 10^{-3}$ de $0{,}38 \times 10^{-2}$ y utilice 10^{-2} como potencia común de 10.

$$(5{,}60 \times 10^{-2}) + (3{,}8 \times 10^{-3}) - (1{,}52 \times 10^{-2}) = (5{,}60 + 0{,}38 - 1{,}52) \times 10^{-2}$$
$$= 4{,}46 \times 10^{-2}$$

Multiplicación

Considere los números $a \times 10^y$ y $b \times 10^z$. Su producto es $a \times b \times 10^{(y+z)}$. *Los coeficientes se multiplican y los exponentes se suman.*

$$0{,}0220 \times 0{,}0040 \times 750 = (2{,}20 \times 10^{-2})(4{,}0 \times 10^{-3})(7{,}5 \times 10^2)$$
$$= (2{,}20 \times 4{,}0 \times 7{,}5) \times 10^{(-2-3+2)} = 66 \times 10^{-3}$$
$$= 6{,}6 \times 10^1 \times 10^{-3} = 6{,}6 \times 10^{-2}$$

División

Considere los números $a \times 10^y$ y $b \times 10^z$. Su cociente es

$$\frac{a \times 10^y}{b \times 10^z} = (a/b) \times 10^{(y-z)}$$

Los coeficientes se dividen y se restan los exponentes: exponente del numerador menos exponente del denominador.

$$\frac{20{,}0 \times 636 \times 0{,}150}{0{,}0400 \times 1{,}80} = \frac{(2{,}00 \times 10^1)(6{,}36 \times 10^2)(1{,}50 \times 10^{-1})}{(4{,}00 \times 10^{-2}) \times 1{,}80}$$
$$= \frac{2{,}00 \times 6{,}36 \times 1{,}50 \times 10^{(1+2-1)}}{(4{,}00 \times 1{,}80) \times 10^{-2}} = \frac{19{,}1 \times 10^2}{7{,}20 \times 10^{-2}}$$
$$= 2{,}65 \times 10^{(2-(-2))} = 2{,}65 \times 10^4$$

Potencia de un número

Elevar al cuadrado el número $a \times 10^y$ significa determinar el valor de $(a \times 10^y)^2$ o del producto $(a \times 10^y)$ $(a \times 10^y)$. Según la regla para la multiplicación, este producto es $(a \times a) \times \times 10^{(y+y)} = a^2 \times 10^{2y}$. Cuando se eleva un número en forma exponencial a una potencia, *el coeficiente se eleva a esa potencia y el exponente se multiplica por ella*. Por ejemplo,

$$(0{,}0034)^3 = (3{,}4 \times 10^{-3})^3 = (3{,}4)^3 \times 10^{(3)(-3)} = 39 \times 10^{-9} = 3{,}9 \times 10^{-8}$$

Raíz de un número en forma exponencial

Extraer la raíz de un número es lo mismo que elevar el número a una potencia fraccionaria. Esto significa que la raíz cuadrada de un número es el número elevado a un medio; la raíz cúbica de un número es el número elevado a un tercio y así sucesivamente. Es decir,

$$\sqrt{a \times 10^y} = (a \times 10^y)^{1/2} = a^{1/2} \times 10^{y/2}$$
$$\sqrt{156} = \sqrt{1{,}56 \times 10^2} = (1{,}56)^{1/2} \times 10^{2/2} = 1{,}25 \times 10^1 = 12{,}5$$

En el ejemplo siguiente se desea obtener la raíz cúbica de un número cuyo exponente (−5) no es divisible por 3; el número se escribe con un exponente (−6) que es divisible por 3.

$$(3{,}52 \times 10^{-5})^{1/3} = (35{,}2 \times 10^{-6})^{1/3} = (35{,}2)^{1/3} \times 10^{-6/3} = 3{,}28 \times 10^{-2}$$

A.2 Logaritmos

El logaritmo *decimal* (log) de un número (N) es el exponente (x) al que hay que elevar la base 10 para obtener el número N. Es decir, $\log N = x$ significa que $N = 10^x = 10^{\log N}$. Por ejemplo, para potencias simples de diez,

$$\log 1 = \log 10^0 = 0$$
$$\log 10 = \log 10^1 = 1 \qquad \log 0{,}10 = \log 10^{-1} = -1$$
$$\log 100 = \log 10^2 = 2 \qquad \log 0{,}01 = \log 10^{-2} = -2$$

La mayor parte de los números obtenidos al hacer medidas y que aparecen en los cálculos no son potencias simples de diez, pero no es difícil obtener logaritmos de estos números con una calculadora electrónica. Para encontrar el logaritmo de un número, introduzca el número, y a continuación pulse la tecla «LOG».

$$\log 734 = 2{,}866$$
$$\log 0{,}0150 = -1{,}824$$

Otro caso frecuente es tener que encontrar el número que tiene un cierto logaritmo. Este número se suele denominar el *antilogaritmo* o *inverso* del logaritmo. Por ejemplo, si $\log N = 4{,}350$, ¿cuánto vale N? N, el antilogaritmo es simplemente $10^{4{,}350}$; y para encontrar su valor introducimos 4,350 y a continuación pulsamos la tecla «10^x». Dependiendo de la calculadora utilizada, suele ser necesario pulsar la tecla «INV» o 2nd F» antes de la tecla log.

$$\log N = 4{,}350$$
$$N = 10^{4{,}350}$$
$$N = 2{,}24 \times 10^4$$

Si se desea encontrar el antilogaritmo de −4,350, de nuevo observe que $N = 10^{-4{,}350}$ y $N = 4{,}47 \times 10^{-5}$. En una calculadora del tipo más frecuente deben pulsarse las siguientes teclas

[4] [.] [3] [5] [0] [±] [INV] [log]

y, con tres cifras significativas, aparece

[$4{,}47^{-05}$]

Algunas relaciones útiles

A partir de la definición de logaritmo podemos escribir $M = 10^{\log M}$, $N = 10^{\log N}$, y $M \times N = 10^{\log(M \times N)}$. Esto significa que

$$\log(M \times N) = \log M + \log N$$

De modo análogo no es difícil demostrar que

$$\log \frac{M}{N} = \log M - \log N$$

Finalmente, como $N^2 = N \times N$, $10^{\log N^2} = 10^{\log N} \times 10^{\log N}$, y

$$\log N^2 = \log N + \log N = 2 \log N$$

O en general,

$$\log N^a = a \log N$$

Esta expresión es muy útil para extraer las raíces de los números. Así para deteminar $(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5}$, escribimos

$$\log(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = \tfrac{1}{5} \log(2{,}5 \times 10^{-8}) = \tfrac{1}{5}(-7{,}60) = -1{,}52$$
$$(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = 10^{-1{,}52} = 0{,}030$$

Cifras significativas en los logaritmos

Para establecer el número de cifras significativas a utilizar en logaritmos o antilogaritmos, se emplea la siguiente regla fundamental: en un logaritmo son significativos todos los dígitos a la *derecha* de la coma decimal. Los dígitos a la *izquierda* sirven para establecer la potencia de 10. Así el logaritmo −2,08 se expresa con *dos* cifras significativas. El antilogaritmo de −2,08 debe expresarse también con *dos* cifras significativas; es decir como $8{,}3 \times 10^{-3}$. Para aclarar este punto, obtenga los antilogaritmos de −2,07, −2,08 y −2,09. Estos antilogaritmos son $8{,}5 \times 10^{-3}$, $8{,}3 \times 10^{-3}$, y $8{,}1 \times 10^{-3}$, respectivamente. Solo están justificadas *dos* cifras significativas.

Logaritmos naturales o neperianos

Los logaritmos pueden expresarse en una base distinta de 10. Por ejemplo, como $2^3 = 8$, $\log_2 8 = 3$ (que significa «el logaritmo de 8 en base 2 es igual a 3»). De forma análoga, $\log_2 10 = 3{,}322$. Varias de las ecuaciones del texto se obtienen con los métodos del cálculo e implican logaritmos. En estas ecuaciones el logaritmo debe ser un logaritmo «natural». Un logaritmo *natural* o *neperiano* tiene como base $e = 2{,}71828...$. Un logaritmo en base «e» se suele representar como *ln*.

La relación entre un logaritmo «decimal» y un logaritmo «neperiano» se establece simplemente mediante el factor $\log_e 10 = 2{,}303$. Es decir, para el número N, $\ln N = 2{,}303 \log N$. Todos los métodos y relaciones descritas para los logaritmos y antilogaritmos en base 10 son aplicables también en base e, excepto que se deben utilizar las teclas «ln» y «e^x» de la calculadora electrónica en vez de «LOG» y 10^x».

A.3 Operaciones algebraicas

Una ecuación algebraica se resuelve cuando se expresa una de las magnitudes, la incógnita, en función de todas las otras magnitudes que aparecen en la ecuación. Esto se consigue cuando la incógnita aparece *sola* en un lado de la ecuación y el resto de los términos en el otro lado. Para resolver una ecuación puede ser necesario reordenar los términos. El principio básico que rige estas reordenaciones es bastante simple. *Cualquier transformación de un miembro de la ecuación debe llevarse a cabo también en el otro miembro.*

$3x^2 + 6 = 33$	***Obtenga x.***
$3x^2 + \cancel{6} - \cancel{6} = 33 - 6$	(1) Reste 6 en cada lado.
$3x^2 = 27$	
$\frac{3x^2}{3} = \frac{27}{3}$	(2) Divida cada lado por 3.
$x^2 = 9$	
$\sqrt{x^2} = \sqrt{9}$	(3) Extraiga la raíz cuadrada, a cada lado.
$x = 3$	(4) Simplifique. La raíz cuadrada de 9 es 3.

Ecuaciones de segundo grado

Una ecuación de segundo grado tiene la forma $ax^2 + bx + c = 0$, donde a, b y c son constantes (a no puede ser igual a 0). Varios cálculos del texto requieren resolver una ecuación de segundo grado. A veces las ecuaciones de segundo grado tienen la forma

$$(x + n)^2 = m^2$$

Estas ecuaciones pueden resolverse obteniendo la raíz cuadrada de ambos miembros.

$$x + n = \pm m \quad \text{y} \quad x = m - n \quad \text{o} \quad x = -m - n$$

Sin embargo, es más probable que sea necesario utilizar la *solución de la ecuación de segundo grado*.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

En el Ejemplo 15.13 debe resolverse la siguiente ecuación:

$$\frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

Esta es una ecuación de segundo grado, pero antes de poder utilizar la fórmula de la solución debe transformarse la ecuación escribiéndola en forma estándar: $ax^2 + bx + c = 0$. La transformación se consigue según las etapas que se muestran a continuación.

$$(0{,}300 - x) = 2{,}98(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)$$
$$0{,}300 - x = 2{,}98(0{,}0200 + 0{,}300x + x^2)$$
$$0{,}300 - x = 0{,}0596 + 0{,}894x + 2{,}98x^2$$
$$2{,}98x^2 + 1{,}894x - 0{,}240 = 0 \tag{A.1}$$

Ahora puede aplicarse la solución de la ecuación de segundo grado

$$x = \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{(1{,}894)^2 + (4 \times 2{,}98 \times 0{,}240)}}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{3{,}587 + 2{,}86}}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{6{,}45}}{2 \times 2{,}98} = \frac{-1{,}894 \pm 2{,}54}{2 \times 2{,}98}$$
$$= \frac{-1{,}894 + 2{,}54}{2 \times 2{,}98} = \frac{0{,}65}{5{,}96} = 0{,}11$$

Observe que solo se ha utilizado el valor correspondiente al signo (+) de entre los dos signos posibles (±) al obtener x. Si se hubiese calculado el valor correspondiente al signo (−), se habría obtenido un valor negativo de x, carente de sentido en la situación del Ejemplo 15.13.

Método de aproximaciones sucesivas

La ecuación de segundo grado cuya solución se acaba de obtener en forma de ecuación también puede resolverse por un método aplicable a ecuaciones de mayor grado tales como las ecuaciones cúbicas y de grado cuatro y cinco que aparecen en los problemas de

equilibrio. Para ilustrar este método suponga que se desea resolver la Ecuación (A.1) sin recurrir a la fórmula de la ecuación de segundo grado. La ecuación se escribe como sigue:

$$x = \frac{2{,}98x^2 - 0{,}240}{-\ 1{,}894}$$

A continuación se hace una estimación del valor de x que, sustituido en el lado derecho de la ecuación, da como resultado un nuevo valor de x. Si la estimación es 0,15 valor razonable dadas las concentraciones de partida del Ejemplo 15.13, el cálculo es:

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}15)^2 - 0{,}240}{-\ 1{,}894} = 0{,}091$$

Ahora se puede utilizar este valor de x para obtener un nuevo valor.

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}091)^2 - 0{,}240}{-\ 1{,}894} = 0{,}114$$

Repitiendo este procedimiento otra vez se obtiene:

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}114)^2 - 0{,}240}{-\ 1{,}894} = 0{,}106$$

Una nueva repetición conduce al valor 0,11 que es coincidente con el obtenido previamente. Este método que se acaba de utilizar se denomina método de aproximaciones sucesivas.

Apliquemos el método de aproximaciones sucesivas a la ecuación obtenida en el Ejemplo de recapitulación del Capítulo 15, es decir,

$$256x^5 - 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0 \qquad \textbf{(A.2)}$$

En este caso se puede hacer una estimación del valor de x, evaluar la expresión y comparar el resultado con el valor cero, y ajustar entonces el valor de x. Si se comienza con una estimación de 0,40 el resultado es

$$256(0{,}40)^5 - 0{,}74[(1{,}00 - 0{,}40)(1{,}00 - 2 \times 0{,}40)^2] = 2{,}60$$

Claramente el valor 0,40 es demasiado grande. Si se intenta con 0,10 se obtiene un valor de −0,42. Se ha disminuido excesivamente el valor de x. Si se prueba con un valor de 0,25 (media de las dos primeras estimaciones) se obtiene 0,11. Se da uno cuenta que hace falta disminuir un poco el valor de x para acercarse más a cero. Si se prueba con 0,20 se obtiene −0,13, si a continuación se intenta con el valor $x = 0{,}225$ se obtiene −0,03. Estamos muy próximos a nuestro objetivo de encontrar el valor de x que satisface la expresión. Utilizando finalmente un valor de 0,23 se obtiene −0,001, un resultado muy satisfactorio.

Otra posibilidad es escribir la expresión (A.2) como

$$x^5 = \frac{0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]}{256}$$

y evaluar x como la raíz quinta de esta expresión. Si se sustituye el valor $x = 0{,}40$ en el lado derecho se obtiene $x = 0{,}15$ en el lado izquierdo. Utilizando este valor en el lado derecho se obtiene un nuevo valor $x = 0{,}26$ en el izquierdo. Con este valor se obtiene $x = 0{,}22$ en el lado izquierdo y, finalmente, con este último valor se llega a $x = 0{,}23$, resultado coincidente con el obtenido por el otro procedimiento. Qué método se debe usar es una cuestión de conveniencia, pero el segundo método proporciona un nuevo valor de x, mientras que el primer método requiere más tanteos. Una buena estrategia para acelerar la convergencia al utilizar el método de aproximaciones sucesivas consiste en hacer la media de dos resultados. El método de aproximaciones sucesivas puede ser muy útil, pero, a veces, dependiendo de cómo sea la ecuación, la convergencia hacia la solución correcta puede ser muy lenta o incluso puede haber divergencia. En estas circunstancias se puede representar la expresión en función de x para asegurarse de dónde están las soluciones. En cualquier caso, siempre debemos asegurarnos de que el resultado obtenido sea razonable desde el punto de vista químico o físico.

A-4 Gráficos

Suponga que se miden en el laboratorio dos magnitudes x e y y se obtienen los siguientes conjuntos de números.

$$x = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$y = 2, 4, 6, 8, 10, \ldots$$

No es difícil establecer la relación entre estos conjuntos de números.

$$y = 2x + 2$$

La situación ideal es expresar los resultados de medidas experimentales mediante una ecuación matemática. Sin embargo, a veces o bien no puede escribirse una ecuación exacta, o no queda claro a partir de los datos experimentales cuál es la forma de la ecuación. La representación gráfica de los datos es muy útil en estos casos. En la Figura A.1 se han representado los datos que se acaban de dar utilizando unos ejes de coordenadas en los que los valores de x se sitúan en el eje horizontal o eje de abcisas y los valores de y en el eje vertical o eje de ordenadas. Los valores de x e y para cada punto se indican entre paréntesis.

Los puntos representando los datos definen una línea recta. La ecuación matemática de una línea recta es

$$y = mx + b$$

Los valores de m, la *pendiente* de la línea y b, la *ordenada en el origen* pueden obtenerse de la línea recta del gráfico.

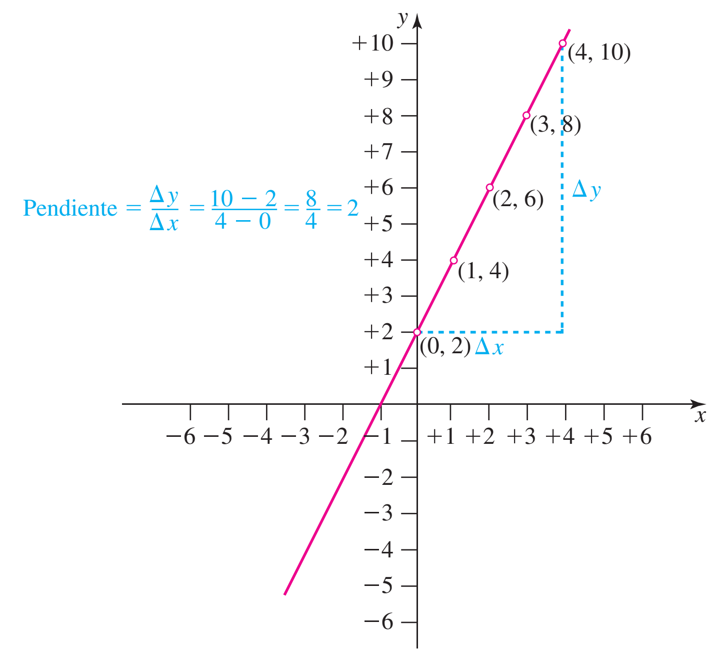
Cuando $x = 0$, $y = b$. La ordenada en el origen es la ordenada del punto de intersección de la línea recta y el eje y. La pendiente puede obtenerse de dos puntos del gráfico.

$$y_2 = mx_2 + b \quad \text{y} \quad y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 - y_1 = m(x_2 - x_1) + \cancel{b} - \cancel{b}$$

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

¿Puede establecer a partir de la recta de la Figura A.1 que $m = b = 2$?



▲ FIGURA A.1
Gráfico de la línea recta: $y = mx + b$

La técnica utilizada para eliminar la constante b se aplica en varias partes del texto a las funciones logarítmicas. Por ejemplo la expresión que se da a continuación es la Ecuación (13.1) de la página 516. En esta expresión P es una presión, T es una temperatura Kelvin y A y B son constantes. La ecuación es la de una línea recta.

$$\ln P = -A\left(\frac{1}{T}\right) + B$$

ecuación de una línea recta: $$y = m \times x + b$$

Podemos escribir esta ecuación dos veces, para los puntos (P_1, T_1) y (P_2, T_2), respectivamente.

$$\ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_1}\right) + B \quad \text{y} \quad \ln P_2 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + B$$

La diferencia entre estas dos ecuaciones es

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + \cancel{B} + A\left(\frac{1}{T_1}\right) - \cancel{B}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

A.5 Utilización de factores de conversión (análisis dimensional)

Algunos cálculos de química general requieren que una cantidad medida en un conjunto de unidades se convierta a otro conjunto de unidades. Considere la siguiente relación:

$$1\ \text{m} = 100\ \text{cm}$$

Divida ambos miembros de la ecuación por 1 m.

$$\frac{1\ \cancel{\text{m}}}{1\ \cancel{\text{m}}} = \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}}$$

En el lado izquierdo de la ecuación, el numerador y denominador son idénticos y se cancelan.

$$1 = \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} \qquad \textbf{(A.3)}$$

En el lado derecho de la ecuación, el numerador y denominador no son idénticos, pero son iguales porque representan la *misma longitud*. Cuando se multiplica una longitud en metros por la razón 100 cm/1 m, esta longitud se convierte a centímetros. La razón se denomina un *factor de conversión*.

Considere la cuestión, «¿cuántos centímetros hay en 6,22 m?» La cantidad medida es 6,22 m y su valor no se modifica si se la multiplica por 1.

$$6{,}22\ \text{m} \times 1 = 6{,}22\ \text{m}$$

Ahora sustituya el factor «1» por su equivalente, el factor de conversión (A.3). Cancele la unidad m y lleve a cabo la multiplicación.

$$6{,}22\ \cancel{\text{m}} \times \underbrace{\frac{100\ \text{cm}}{1\ \cancel{\text{m}}}}_{\text{este factor convierte m a cm}} = 622\ \text{cm}$$

Ahora considere la cuestión, «¿cuántos metros hay en 576 cm?» Si utilizamos el mismo factor (A.3) de antes el resultado no tiene sentido.

$$576\ \text{cm} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 5{,}76 \times 10^4\ \text{cm}^2/\text{m}$$

El factor (A.3) debe escribirse como 1 m/100 cm.

$$576\ \text{cm} \times \underbrace{\frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}}}_{\text{Este factor convierte cm a m}} = 5{,}76\ \text{m}$$

Este segundo ejemplo pone de relieve dos aspectos.

◀ Debido a la importancia de la cancelación de unidades, este método de resolver problemas se suele denominar *análisis de unidades* o *análisis dimensional.*

1. Hay dos maneras de escribir un factor de conversión, una forma es la inversa de la otra. Como un factor de conversión es igual a 1, su valor no cambia al invertirlo, pero
2. Un factor de conversión debe utilizarse de manera que se produzca la cancelación de unidades necesaria.

Los cálculos basados en los factores de conversión son siempre de la forma:

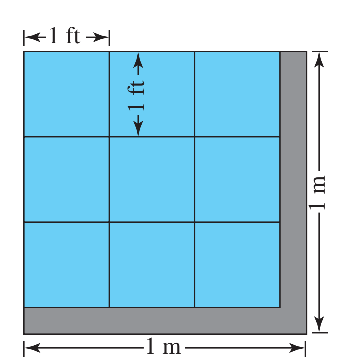
Información buscada = información dada × factor(es) de conversión (A.4)

Frecuentemente deben llevarse a cabo una secuencia de conversiones para conseguir el resultado deseado. Por ejemplo, si se desea saber cuantas yardas (yd) hay en 576 cm, se encuentra que no hay disponible un factor de conversión directo cm ⟶ yd. Sin embargo, en la contracubierta posterior del texto aparece un factor de conversión cm ⟶ in. Así se construye una *secuencia de conversión*, es decir, una serie de factores de conversión que lleven de centímetros a yardas implicando pulgadas (in) y pies (ft):

$$\text{cm} \rightarrow \text{in} \rightarrow \text{ft} \rightarrow \text{yd}$$

$$?\ \text{yardas} = 576\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{in}}{2{,}54\ \text{cm}} \times \frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}} \times \frac{1\ \text{yd}}{3\ \text{ft}}$$
$$= 6{,}30\ \text{yd}$$

Podemos utilizar la misma idea de una secuencia de conversión para tratar con la situación un poco más compleja de tener unidades cuadráticas o cúbicas. Considere la cuestión, «¿cuántos pies cuadrados (ft^2) hay en un área de 1,00 metro cuadrado (m^2), dado que 1 m = 39,37 in y 12 in = 1 ft? En esta situación puede ser útil empezar haciendo un esquema. La Figura A.2 representa un área de 1,00 m^2. Considere esta área como un cuadrado de 1 m de lado. En la Figura A.2 también se representa la longitud de 1 ft y un área de 1,00 ft^2. ¿Se da cuenta que hay algo más de 9 ft^2 en un 1 m^2?



▲ FIGURA A.2
Comparación de un pie cuadrado y un metro cuadrado
Un metro es un poco más de tres pies (3 ft); un metro cuadrado es algo más que 9 ft^2.

La expresión (A.4) puede escribirse como sigue;

$$?\ \text{ft}^2 = 1{,}00\ \text{m}^2 \times \underbrace{\left(\frac{39{,}37\ \text{in}}{1\ \text{m}}\right)\left(\frac{39{,}37\ \text{in}}{1\ \text{m}}\right)}_{\text{para convertir m}^2\text{ a in}^2} \times \underbrace{\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)\left(\frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}}\right)}_{\text{para convertir in}^2\text{ a ft}^2}$$

Esto es lo mismo que escribir

$$?\ \text{ft}^2 = 1{,}00\ \text{m}^2 \times \frac{(39{,}37)^2\ \text{in}^2}{1\ \text{m}^2} \times \frac{1\ \text{ft}^2}{(12)^2\ \text{in}^2} = 10{,}8\ \text{ft}^2$$

Otra manera de enfocar el problema es convirtiendo la longitud de 1,00 m a pies,

$$?\ \text{ft} = 1{,}00\ \text{m} \times \frac{39{,}37\ \text{in}}{1\ \text{m}} \times \frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in}} = 3{,}28\ \text{ft}$$

y elevando al cuadrado el resultado:

$$?\ \text{ft}^2 = 3{,}28\ \text{ft} \times 3{,}28\ \text{ft} = 10{,}8\ \text{ft}^2$$

Nuestro último ejemplo incorpora varias ideas ya introducidas. Se trata de examinar la situación en la que deben convertirse tanto las unidades del numerador como las del denominador. Considere la cuestión, «¿cuántos metros por segundo (m/s) corresponden a una velocidad de 63 mph (millas por hora), dado que 1 mi = 5280 ft?»

Es necesario convertir las millas del numerador en metros y las horas del denominador en segundos. Además del factor de conversión suministrado se necesitan otros del Apéndice A.5. También se debe tener en cuenta que los factores de conversión produzcan la cancelación correcta de las unidades.

$$? \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{63 \cancel{\text{mi}}}{1 \cancel{\text{h}}} \times \frac{1 \cancel{\text{h}}}{60 \cancel{\text{min}}} \times \frac{1 \cancel{\text{min}}}{60 \text{ s}} \times \frac{5280 \cancel{\text{ft}}}{1 \cancel{\text{mi}}} \times \frac{12 \cancel{\text{in}}}{1 \cancel{\text{ft}}} \times \frac{1 \text{ m}}{39{,}37 \cancel{\text{in}}}$$

$$= 28 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Otra forma de resolver el problema es descomponiéndolo en tres etapas: (1) Convertir 63 millas en una distancia en metros; (2) convertir 1 hora en un tiempo en segundos y (3) expresar la velocidad como una razón de distancia y tiempo.

Etapa 1.

$$\text{distancia} = 63 \cancel{\text{mi}} \times \frac{5280 \cancel{\text{ft}}}{1 \cancel{\text{mi}}} \times \frac{12 \cancel{\text{in}}}{1 \cancel{\text{ft}}} \times \frac{1 \text{ m}}{39{,}37 \cancel{\text{in}}} = 1{,}0 \times 10^5 \text{ m}$$

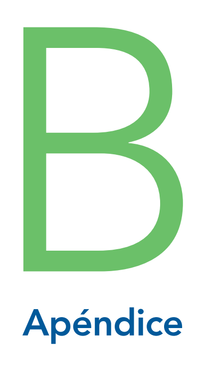
Etapa 2.

$$\text{tiempo} = 1 \cancel{\text{h}} \times \frac{60 \cancel{\text{min}}}{1 \cancel{\text{h}}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \cancel{\text{min}}} = 3{,}6 \times 10^3 \text{ s}$$

Etapa 3.

$$\text{velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} = \frac{1{,}0 \times 10^5 \text{ m}}{3{,}6 \times 10^3 \text{ s}} = 28 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

En resumen, hemos visto (1) como establecer un factor de conversión; (2) que se puede invertir un factor de conversión; (3) que se pueden utilizar una serie de factores de conversión para establecer una secuencia de conversión; (4) que, si es necesario, los factores de conversión pueden elevarse a potencias y (5) que las conversiones de valores con unidades tanto en numerador como en denominador (como millas por hora o libras por pulgada cuadrada) pueden llevarse a cabo en una o en varias etapas.



Apéndice

Algunos conceptos básicos de física

B.1 Velocidad y aceleración

Cuando un objeto se desplaza de un punto a otro transcurre tiempo. La *velocidad* de un objeto se define como la distancia recorrida por unidad de tiempo. Un automóvil que recorre una distancia de 60,0 km en una hora exactamente tiene una velocidad de 60,0 km/h (o 16,7 m/s).

La Tabla B.1 contiene datos de velocidad de la caída libre de un cuerpo. En esta caída la velocidad no es constante sino que aumenta con el tiempo. El cuerpo que cae aumenta su velocidad continuamente. La velocidad de variación de la velocidad con el tiempo se llama *aceleración*. La aceleración tiene unidades de distancia por unidad de tiempo y por unidad de tiempo. Con los métodos del cálculo, se pueden obtener ecuaciones matemáticas para la velocidad (u) y distancia (d) recorrida por un objeto que tiene una aceleración constante (a) en un tiempo (t).

$$u = at \quad \textbf{(B.1)}$$

$$d = \tfrac{1}{2}at^2 \quad \textbf{(B.2)}$$

Para un cuerpo en caída libre, la aceleración constante, denominada *aceleración debida a la gravedad* es $a = g = 9{,}8\ \text{m/s}^2$. Las Ecuaciones (B.1) y (B.2) pueden utilizarse para calcular la velocidad y distancia recorridas por un cuerpo en caída libre.

TABLA B.1 Velocidad y aceleración de un cuerpo en caída libre

Tiempo transcurrido, s	Distancia total, m	Velocidad, m/s	Aceleración, m/s^2
0	0		
		4,9	
1	4,9		9,8
		14,7	
2	19,6		9,8
		24,5	
3	44,1		9,8
		34,3	
4	78,4		

B.2 Fuerza y trabajo

La *primera ley* de Newton establece que un objeto en reposo permanece en reposo y que un objeto en movimiento uniforme permanece en movimiento uniforme, a menos que actúe sobre ellos una fuerza externa. La tendencia de un objeto a permanecer en reposo o en movimiento uniforme se denomina *inercia*; para vencer la inercia hace falta una *fuerza*. Puesto que la aplicación de una fuerza o bien hace moverse a un objeto en reposo o modifica su movimiento, el efecto real de una fuerza es modificar la velocidad de un ob-

jeto. Un cambio en la velocidad es una *aceleración*, así que fuerza es lo que proporciona aceleración a un cuerpo.

La *segunda ley* de Newton describe la fuerza F necesaria para producir una aceleración a en un objeto de masa m.

$$F = ma \qquad \textbf{(B.3)}$$

La unidad básica de fuerza en el sistema SI es el *newton* (N), que es la fuerza necesaria para proporcionar a una masa de un kilogramo, una aceleración de un metro por segundo cada segundo.

$$1\ \text{N} = 1\ \text{kg} \times 1\ \text{m s}^{-2} \qquad \textbf{(B.4)}$$

La fuerza de gravedad de un objeto (su peso) es el producto de la masa del objeto y la aceleración de la gravedad, g.

$$F = mg \qquad \textbf{(B.5)}$$

Se realiza *trabajo* (w) cuando una fuerza se desplaza una distancia.

$$\text{trabajo}\ (w) = \text{fuerza}\ (F) \times \text{distancia}\ (d) \qquad \textbf{(B.6)}$$

El *julio* (J) es la cantidad de trabajo asociada a una fuerza de un newton (N) que se desplaza recorriendo una distancia de un metro.

$$1\ \text{J} = 1\ \text{N} \times 1\ \text{m} \qquad \textbf{(B.7)}$$

Utilizando la definición de newton, expresión (B.4), se puede escribir también:

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg} \times 1\ \text{m s}^{-2} \times 1\ \text{m} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2} \qquad \textbf{(B.8)}$$

B.3 Energía

La *energía* se define como la capacidad de realizar un trabajo, pero hay otras descripciones de la energía que resultan útiles. Por ejemplo, un objeto en movimiento posee un tipo de energía denominado *energía cinética*. Podemos obtener una ecuación útil para la energía cinética combinando algunas ecuaciones sencillas de este apéndice. Así, como el trabajo es el producto de una fuerza y una distancia (Ecuación B.6), y la fuerza es el producto de una masa y una aceleración (Ecuación B.3), podemos escribir

$$w\ (\text{trabajo}) = m \times a \times d \qquad \textbf{(B.9)}$$

Ahora si se sustituye la Ecuación (B.2) que relaciona aceleración (a), distancia (d) y tiempo (t), en la Ecuación (B.9) se obtiene

$$w\ (\text{trabajo}) = m \times a \times \frac{1}{2}at^2 \qquad \textbf{(B.10)}$$

Finalmente sustituyamos en la Ecuación (B.10) la Ecuación (B.1) que relaciona la aceleración (a) con la velocidad (u), es decir, como $a = u\ /\ t$,

$$w\ (\text{trabajo}) = \frac{1}{2}m\left(\frac{u}{t}\right)^2 t^2 \qquad \textbf{(B.11)}$$

El trabajo en la Ecuación (B.11) puede considerarse como cantidad de trabajo necesaria para producir una velocidad u en un objeto de masa m. Esta cantidad de trabajo es la energía que aparece en el objeto como energía cinética (e_k).

$$e_k\ (\text{energía cinética}) = \frac{1}{2}mu^2 \qquad \textbf{(B.12)}$$

Un objeto en reposo puede tener también la capacidad de realizar un trabajo por modificación de su posición. La energía que posee, que puede transformarse en trabajo, se denomina *energía potencial*. Piense que la energía potencial es una energía «almacenada» en un objeto. Se pueden escribir ecuaciones para la energía potencial, pero su forma exacta depende de la manera en que está «almacenada» la energía.

B.4 Magnetismo

La fuerzas atractivas y repulsivas asociadas a un imán se centran en regiones denominadas *polos*. Un imán tiene un polo norte y un polo sur. Si dos imanes se alinean de manera que el polo norte de uno de ellos se dirige hacia el polo sur del otro, aparece una fuerza atractiva. Si al alinear los imanes se acercan los polos de igual signo, o bien ambos polos norte o ambos polos sur, aparece una fuerza repulsiva. *Los polos de signo contrario se atraen y los polos de signo igual se repelen*.

Un *campo magnético* existe en una región en torno a un imán, región en la que puede sentirse la influencia del imán. Los cambios que un campo magnético produce en el interior de un objeto de hierro son la causa de la fuerza atractiva que experimenta el objeto y no aparecen si el objeto está en una región en la que no existe un campo.

B.5 Electricidad estática

Otra propiedad que pueden tener algunos objetos es la *carga eléctrica.* Como en el caso del magnetismo, *las cargas de signo contrario se atraen y las de signo igual se repelen* (recuerde la Figura 2.4). La unidad de carga se denomina *culombio*, C. La ley de Coulomb, cuya expresión se da a continuación, establece que una fuerza *positiva* entre dos objetos con carga eléctrica es *repulsiva* y una fuerza *negativa* es *atractiva*.

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \varepsilon r^2} \tag{B.13}$$

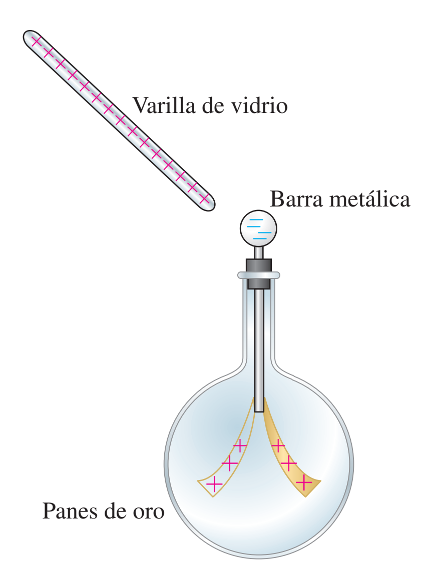
donde Q_1 es la magnitud de la carga del objeto 1,

Q_2 es la magnitud de la carga del objeto 2,

r es la distancia entre los objetos y

ε es una constante de proporcionalidad denominada *constante dieléctrica,* cuyos valores numéricos dan cuenta del efecto del medio que separa los dos objetos cargados sobre la fuerza que se ejerce entre los objetos. Para el vacío $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8{,}85419 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2\ N^{-1}\ m^{-2}} = 8{,}85419 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2\ J^{-1}\ m^{-1}}$; para otros medios ε_0 es mayor que 1 (por ejemplo, para el agua $\varepsilon = 78{,}5\ \varepsilon_0$).

Un *campo eléctrico* existe en una región en torno a un objeto con carga eléctrica, región en la que puede sentirse la influencia de la carga. Si un objeto no cargado se sitúa en la región en que actúa el campo de un objeto cargado, el objeto no cargado puede experimentar cambios internos que no tendrían lugar en una región sin campo. Estos cambios pueden ocasionar la aparición de cargas eléctricas en el objeto que carecía de ellas, un fenómeno denominado *inducción* (ilustrado en la Figura B.1).



◀ FIGURA B.1
Producción de cargas eléctricas por inducción, en un electroscopio de panes de oro
La varilla de vidrio adquiere carga eléctrica positiva si se la frota con un paño de seda. Cuando la varilla se acerca al electroscopio tiene lugar una separación de cargas. Los dos panes de oro se cargan positivamente y se repelen una a otra. Las cargas negativas son atraídas hacia el terminal esférico al final de la barra metálica. Si se retira la varilla de vidrio, las cargas se redistribuyen en el electroscopio y los panes de oro se juntan. Si la esfera se toca con un conductor eléctrico antes de retirar la varilla de vidrio, las cargas negativas abandonan la bola, el electroscopio se queda con una carga neta positiva y los panes de oro se mantienen separados.

La energía potencial (*EP*) asociada a la interacción de dos objetos cargados viene dada por

$$EP = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon r} \qquad \textbf{(B.14)}$$

La *EP* es igual al trabajo realizado cuando la distancia entre los dos objetos disminuye desde el infinito hasta *r*.

B.6 Corriente eléctrica

La *corriente eléctrica* es un flujo de partículas con carga eléctrica. En las corrientes eléctricas de los conductores metálicos, las partículas cargadas son electrones; en las sales fundidas o las disoluciones acuosas, las partículas son iones de carga positiva y negativa.

Como se indicó en la Sección B.5, la unidad de carga eléctrica es el *culombio* (C). La unidad de intensidad de corriente eléctrica, denominada *amperio* (A), se define como el flujo de un culombio por segundo a través de un conductor eléctrico. Hay dos variables que determinan la magnitud de una corriente eléctrica *I* que fluye a través de un conductor: la diferencia de potencial o caída de potencial, *E*, a lo largo del conductor y la resistencia eléctrica del conductor, *R*. Las unidades de voltaje y resistencia son el *voltio* (V) y el *ohmio*, respectivamente. La relación entre la intensidad de corriente eléctrica, el voltaje y la resistencia viene dada por la ley de Ohm.

$$I = \frac{E}{R} \qquad \textbf{(B.15)}$$

Un julio de energía está asociado al paso de un culombio de carga eléctrica a través de una diferencia de potencial (voltaje) de un voltio. Es decir, un julio = un voltio-culombio. La *potencia* eléctrica se refiere a la velocidad de producción (o consumo) de la energía eléctrica y tiene las unidades de *watio* (W).

$$1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J\ s^{-1}} = 1\ \mathrm{V\ C\ s^{-1}}$$

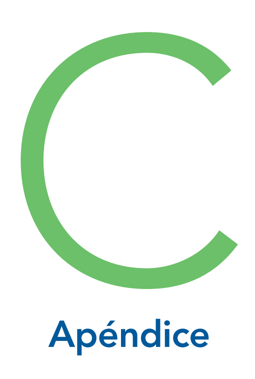
Puesto que un culombio por segundo es una corriente de un amperio,

$$1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{V} \times 1\ \mathrm{A} \qquad \textbf{(B.16)}$$

Por tanto una bombilla de 100 watios que opera a 110 V consume una intensidad de corriente de 100 W/110 V = 0,91 A.

B.7 Electromagnetismo

Existe una íntima relación entre electricidad y magnetismo. Como consecuencia de las interacciones entre los campos eléctricos y magnéticos aparecen (1) campos magnéticos asociados al flujo de una corriente eléctrica (como en los electroimanes), (2) fuerzas que experimentan los conductores que transportan corriente cuando están situados en un campo magnético (como en los motores eléctricos) y (3) corriente eléctrica inducida cuando un conductor eléctrico se mueve bajo la acción de un campo magnético (como en los generadores eléctricos). Varias observaciones descritas en el texto pueden comprenderse teniendo en cuenta los fenómenos electromagnéticos.



Apéndice

Unidades SI

El sistema de unidades que con el tiempo será utilizado universalmente para expresar todas las magnitudes medidas es Le Système International d'Unités (Sistema Internacional de Unidades), adoptado en 1960 en la Conference Générale des Poids et Measures (Conferencia General de Pesos y Medidas). A continuación se presenta un resumen de las disposiciones del convenio SI.

C.1 Unidades básicas SI

Se ha establecido una sola unidad para cada una de las magnitudes básicas implicadas en las determinaciones experimentales. Estas unidades son las que se dan a continuación

Magnitud física	Unidad	Símbolo
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Intensidad corriente	Amperio	A
Temperatura	Kelvin	K
Intensidad luminosa	Candela	cd
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Ángulo plano	Radián	rad
Ángulo sólido	Estereoradián	sr

C.2 Prefijos SI

Las unidades básicas SI van precedidas de prefijos característicos para expresar cantidades que son *múltiplos* (mayores que) o *submúltiplos* (menores que) de la unidad básica. Los múltiplos y submúltiplos se obtienen multiplicando la unidad básica por potencias de diez.

Múltiplo	Prefijo	Símbolo	Submúltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{12}	tera	T	10^{-1}	deci	d
10^{9}	giga	G	10^{-2}	centi	c
10^{6}	mega	M	10^{-3}	milli	m
10^{3}	kilo	k	10^{-6}	micro	μ
10^{2}	hecto	h	10^{-9}	nano	n
10^{1}	deca	da	10^{-12}	pico	p
			10^{-15}	femto	f
			10^{-18}	atto	a

C.3 Unidades derivadas SI

Las unidades de otras magnitudes deben derivarse a partir de los valores de medidas de magnitudes básicas SI [por ejemplo, el volumen tiene la unidad (longitud)^3]. A continuación se dan dos conjuntos de unidades derivadas, un conjunto cuyos nombres se obtie-

nen directamente de las unidades básicas y otro cuyos nombres son especiales. Observe que las unidades utilizadas en el texto difieren en algunos aspectos de las mostradas en la tabla. Por ejemplo, en el texto se expresa la densidad en g cm^{-3}, la masa molar en g mol^{-1}, el volumen molar en mL mol^{-1} o L mol^{-1} y la concentración molar (molaridad) en mol L^{-1} o M.

► Esta tabla ilustra otros dos convenios SI: (a) Las unidades se escriben en singular, metro o m, no metros o ms; (b) se prefiere utilizar exponentes negativos en vez del símbolo de división (/), es decir, m s^{-1} y m s^{-2}, no m/s y m/s/s. En algunos capítulos se han utilizado ambas formas de expresión de las unidades para familiarizar al lector con las dos escrituras.

Magnitud física	Unidad	Símbolo
Área	Metro cuadrado	m^2
Volumen	Metro cúbico	m^3
Velocidad	Metro por segundo	m s^{-1}
Aceleración	Metro por segundo cuadrado	m s^{-2}
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	kg m^{-3}
Masa molar	Kilogramo por mol	kg mol^{-1}
Volumen molar	Metro cúbico por mol	m^3 mol^{-1}
Concentración molar	Mol por metro cúbico	mol m^{-3}

Magnitud física	Unidad	Símbolo	Unidades SI
Frecuencia	hercio	Hz	s^{-1}
Fuerza	newton	N	kg m s^{-2}
Presión	pascal	Pa	N m^{-2}
Energía	julio	J	kg m^2 s^{-2}
Potencia	watio	W	J s^{-1}
Carga eléctrica	culombio	C	A s
Diferencia de potencial	voltio	V	J A^{-1} s^{-1}
Resistencia eléctrica	ohmio	Ω	V A^{-1}

C.4 Unidades que deben dejar de utilizarse

Hay varias unidades utilizadas frecuentemente que se recomienda ir dejando de emplear para finalmente abandonar por completo. Se espera su desaparición gradual, aunque todas ellas han sido utilizadas en este texto. A continuación se dan unas pocas de estas unidades.

► En esta tabla aparece otro convenio SI: no utilizar puntos u otro tipo de puntuación para expresar números grandes. En su lugar se dejan espacios entre grupos de tres números, es decir, se escribe 101 325 en vez de 101.325. La puntuación para separar la parte entera de la decimal del número puede ser tanto una coma (habitual en España) o un punto (habitual en los Estados Unidos, por ejemplo).

Magnitud física	Unidad	Símbolo	Unidades SI
Longitud	ångstrom	Å	1×10^{-10} m
Fuerza	dina	dyn	1×10^{-5} N
Energía	ergio	erg	1×10^{-7} J
Energía	caloría	cal	4,184 J
Presión	atmósfera	atm	101 325 Pa
Presión	milímetro de mercurio	mmHg	133,322 Pa
Presión	torr	Torr	133,322 Pa

Apéndice

Tablas de datos

TABLA D.1 Configuraciones electrónicas en el estado fundamental

Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración
1	H	$1s^{1}$	37	Rb	[Kr] $5s^{1}$	72	Hf	[Xe] $4f^{14}5d^{2}6s^{2}$
2	**He**	**$1s^{2}$**	38	Sr	[Kr] $5s^{2}$	73	Ta	[Xe] $4f^{14}5d^{3}6s^{2}$
3	Li	[He] $2s^{1}$	39	Y	[Kr] $4d^{1}5s^{2}$	74	W	[Xe] $4f^{14}5d^{4}6s^{2}$
4	Be	[He] $2s^{2}$	40	Zr	[Kr] $4d^{2}5s^{2}$	75	Re	[Xe] $4f^{14}5d^{5}6s^{2}$
5	B	[He] $2s^{2}2p^{1}$	41	Nb	[Kr] $4d^{4}5s^{1}$	76	Os	[Xe] $4f^{14}5d^{6}6s^{2}$
6	C	[He] $2s^{2}2p^{2}$	42	Mo	[Kr] $4d^{5}5s^{1}$	77	Ir	[Xe] $4f^{14}5d^{7}6s^{2}$
7	N	[He] $2s^{2}2p^{3}$	43	Tc	[Kr] $4d^{5}5s^{2}$	78	Pt	[Xe] $4f^{14}5d^{9}6s^{1}$
8	O	[He] $2s^{2}2p^{4}$	44	Ru	[Kr] $4d^{7}5s^{1}$	79	Au	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{1}$
9	F	[He] $2s^{2}2p^{5}$	45	Rh	[Kr] $4d^{8}5s^{1}$	80	Hg	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}$
10	**Ne**	**[He] $2s^{2}2p^{6}$**	46	Pd	[Kr] $4d^{10}$	81	Tl	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$
11	Na	[Ne] $3s^{1}$	47	Ag	[Kr] $4d^{10}5s^{1}$	82	Pb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$
12	Mg	[Ne] $3s^{2}$	48	Cd	[Kr] $4d^{10}5s^{2}$	83	Bi	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{3}$
13	Al	[Ne] $3s^{2}3p^{1}$	49	In	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{1}$	84	Po	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{4}$
14	Si	[Ne] $3s^{2}3p^{2}$	50	Sn	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{2}$	85	At	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{5}$
15	P	[Ne] $3s^{2}3p^{3}$	51	Sb	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{3}$	**86**	**Rn**	**[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{6}$**
16	S	[Ne] $3s^{2}3p^{4}$	52	Te	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{4}$	87	Fr	[Rn] $7s^{1}$
17	Cl	[Ne] $3s^{2}3p^{5}$	53	I	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{5}$	88	Ra	[Rn] $7s^{2}$
18	**Ar**	**[Ne] $3s^{2}3p^{6}$**	**54**	**Xe**	**[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{6}$**	89	Ac	[Rn] $6d^{1}7s^{2}$
19	K	[Ar] $4s^{1}$	55	Cs	[Xe] $6s^{1}$	90	Th	[Rn] $6d^{2}7s^{2}$
20	Ca	[Ar] $4s^{2}$	56	Ba	[Xe] $6s^{2}$	91	Pa	[Rn] $5f^{2}6d^{1}7s^{2}$
21	Sc	[Ar] $3d^{1}4s^{2}$	57	La	[Xe] $5d^{1}6s^{2}$	92	U	[Rn] $5f^{3}6d^{1}7s^{2}$
22	Ti	[Ar] $3d^{2}4s^{2}$	58	Ce	[Xe] $4f^{2}6s^{2}$	93	Np	[Rn] $5f^{4}6d^{1}7s^{2}$
23	V	[Ar] $3d^{3}4s^{2}$	59	Pr	[Xe] $4f^{3}6s^{2}$	94	Pu	[Rn] $5f^{6}7s^{2}$
24	Cr	[Ar] $3d^{5}4s^{1}$	60	Nd	[Xe] $4f^{4}6s^{2}$	95	Am	[Rn] $5f^{7}7s^{2}$
25	Mn	[Ar] $3d^{5}4s^{2}$	61	Pm	[Xe] $4f^{5}6s^{2}$	96	Cm	[Rn] $5f^{7}6d^{1}7s^{2}$
26	Fe	[Ar] $3d^{6}4s^{2}$	62	Sm	[Xe] $4f^{6}6s^{2}$	97	Bk	[Rn] $5f^{9}7s^{2}$
27	Co	[Ar] $3d^{7}4s^{2}$	63	Eu	[Xe] $4f^{7}6s^{2}$	98	Cf	[Rn] $5f^{10}7s^{2}$
28	Ni	[Ar] $3d^{8}4s^{2}$	64	Gd	[Xe] $4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	99	Es	[Rn] $5f^{11}7s^{2}$
29	Cu	[Ar] $3d^{10}4s^{1}$	65	Tb	[Xe] $4f^{9}6s^{2}$	100	Fm	[Rn] $5f^{12}7s^{2}$
30	Zn	[Ar] $3d^{10}4s^{2}$	66	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^{2}$	101	Md	[Rn] $5f^{13}7s^{2}$
31	Ga	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{1}$	67	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^{2}$	102	No	[Rn] $5f^{14}7s^{2}$
32	Ge	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{2}$	68	Er	[Xe] $4f^{12}6s^{2}$	103	Lr	[Rn] $5f^{14}6d^{1}7s^{2}$
33	As	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{3}$	69	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^{2}$	104	Rf	[Rn] $5f^{14}6d^{2}7s^{2}$
34	Se	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{4}$	70	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^{2}$	105	Db	[Rn] $5f^{14}6d^{3}7s^{2}$
35	Br	[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{5}$	71	Lu	[Xe] $4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	106	Sg	[Rn] $5f^{14}6d^{4}7s^{2}$
36	**Kr**	**[Ar] $3d^{10}4s^{2}4p^{6}$**						

Las configuraciones electrónicas en rojo corresponden a los gases nobles, Cada configuración de gas noble sirve de configuración interna para los elementos que le siguen hasta el siguiente gas noble, Así [He] representa la configuración interna de los elementos del segundo período; [Ne] para el tercero; [Ar] para el cuarto; [Kr] para el quinto; [Xe] para el sexto y [Rn] para el séptimo,

TABLA D.2 Propiedades termodinámicas de sustancias a 298,15 K*. Las sustancias están a 1 bar de presión. En las disoluciones acuosas, los solutos se encuentran a actividad unidad (aproximadamente 1 M). Los datos para los iones en disolución acuosa son relativos respecto al valor cero de $\Delta_f H°$, $\Delta_f G°$ y $S°$ para el H^+

Sustancias inorgánicas

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Aluminio				
Al(s)	0	0	28,33	24,2
Al^{3+}(aq)	−531	−485	−321,7	—
$AlCl_3$(s)	−704,2	−628,8	110,7	91,1
Al_2Cl_6(g)	−1291	−1220	490	157,72
AlF_3(s)	−1504	−1425	66,44	75,1
Al_2O_3(sólido α)	−1676	−1582	50,92	79,0
$Al(OH)_3$(s)	−1276	—	—	93,1
$Al_2(SO_4)_3$(s)	−3441	−3100	239	259,4
Azufre				
S(g)	278,8	238,3	167,8	23,7
S(rómbico)	0	0	31,80	22,6
S_8(g)	102,3	49,63	431,0	156,06
S_2Cl_2(g)	−18,4	−31,8	331,5	124,3
SF_6(g)	−1209	−1105	291,8	97,0
SO_2(g)	−296,8	−300,2	248,2	39,9
SO_3(g)	−395,7	−371,1	256,8	50,7
SO_4^{2-}(aq)	−909,3	−744,5	20,1	−293,0
$S_2O_3^{2-}$(aq)	−648,5	−522,5	67	—
SO_2Cl_2(g)	−364,0	−320,0	311,9	77,0
SO_2Cl_2(l)	−394,1	—	—	−134,0
Bario				
Ba(s)	0	0	62,8	28,1
Ba^{2+}(aq)	−537,6	−560,8	9,6	—
$BaCO_3$(s)	−1216	−1138	112,1	85,35
$BaCl_2$(s)	−858,6	−810,4	123,7	75,1
BaF_2(s)	−1207	−1157	96,36	71,2
BaO(s)	−553,5	−525,1	70,42	47,3
$Ba(OH)_2$(s)	−944,7	—	—	101,6
$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$(s)	−3342	−2793	427	—
$BaSO_4$(s)	−1473	−1362	132,2	101,8
Berilio				
Be(s)	0	0	9,50	16,4
$BeCl_2$(sólido α)	−490,4	−445,6	82,68	62,4
BeF_2(sólido α)	−1027	−979,4	53,35	51,8
BeO(s)	−609,6	−580,3	14,14	25,6
Bismuto				
Bi(s)	0	0	56,74	25,5
$BiCl_3$(s)	−379,1	−315,0	177,0	105,0
Bi_2O_3(s)	−573,9	−493,7	151,5	113,5
Boro				
B(s)	0	0	5,86	11,1
BCl_3(l)	−427,2	−387,4	206,3	106,7
BF_3(g)	−1137	−1120	254,1	50,45
B_2H_6(g)	35,6	86,7	232,1	56,7
B_2O_3(s)	−1273	−1194	53,97	62,8

Los datos para sustancias inorgánicas y compuestos orgánicos hasta dos átomos de carbono están adaptados de D. D. Wagman, et al., «The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C_1 and C_2 Organic Substances in SI Units» *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11 (1982) Supplement 2. El resto de los datos de compuestos orgánicos proceden de J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed., McGraw-Hill, 1999, y otras fuentes.

Sustancias inorgánicas	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Bromo				
$Br(g)$	111,9	82,40	175,0	20,8
$Br^-(aq)$	−121,6	−104,0	82,4	−141,8
$Br_2(g)$	30,91	3,11	245,5	36,0
$Br_2(l)$	0	0	152,2	75,7
$BrCl(g)$	14,64	−0,98	240,1	35,0
$BrF_3(g)$	−255,6	−229,4	292,5	66,6
$BrF_3(l)$	−300,8	−240,5	178,2	124,6
Cadmio				
$Cd(s)$	0	0	51,76	26,0
$Cd^{2+}(aq)$	−75,90	−77,61	−73,2	—
$CdCl_2(s)$	−391,5	−343,9	115,3	74,7
$CdO(s)$	−258,2	−228,4	54,8	43,4
Calcio				
$Ca(s)$	0	0	41,42	25,9
$Ca^{2+}(aq)$	−542,8	−553,6	−53,1	—
$CaCO_3(s)$	−1207	−1129	92,9	80,6
$CaCl_2(s)$	−795,8	−748,1	104,6	72,9
$CaF_2(s)$	−1220	−1167	68,87	67,0
$CaH_2(s)$	−186,2	−147,2	42	41,0
$Ca(NO_3)_2(s)$	−938,4	−743,1	193,3	149,4
$CaO(s)$	−635,1	−604,0	39,75	42,0
$Ca(OH)_2(s)$	−986,1	−898,5	83,39	87,5
$Ca_3(PO_4)_2(s)$	−4121	−3885	236,0	227,8
$CaSO_4(s)$	−1434	−1322	106,7	99,7
Carbono (*véase* también la tabla de compuestos orgánicos)				
$C(g)$	716,7	671,3	158,0	20,8
C(diamante)	1,90	2,90	2,38	6,1
C(grafito)	0	0	5,74	8,5
$CCl_4(g)$	−102,9	−60,59	309,9	83,3
$CCl_4(l)$	−135,4	−65,21	216,4	130,7
$C_2N_2(g)$	309,0	297,4	241,9	56,8
$CO(g)$	−110,5	−137,2	197,7	29,1
$CO_2(g)$	−393,5	−394,4	213,7	37,1
$CO_3^{2-}(aq)$	−677,1	−527,8	−56,9	—
$C_3O_2(g)$	−93,72	−109,8	276,5	67,0
$C_3O_2(l)$	−117,3	−105,0	181,1	—
$COCl_2(g)$	−218,8	−204,6	283,5	57,7
$COS(g)$	−142,1	−169,3	231,6	41,5
$CS_2(l)$	89,70	65,27	151,3	76,4
Cinc				
$Zn(s)$	0	0	41,63	25,4
$Zn^{2+}(aq)$	−153,9	−147,1	112,1	46,0
$ZnO(s)$	−138,3	−318,3	43,64	40,3
Cloro				
$Cl(g)$	121,7	105,7	165,2	21,8
$Cl^-(aq)$	−167,2	−131,2	56,5	−136,4
$Cl_2(g)$	0	0	223,1	33,9
$ClF_3(g)$	−163,2	−123,0	281,6	63,9
$ClO_2(g)$	102,5	120,5	256,8	42,0
$Cl_2O(g)$	80,3	97,9	266,2	45,4

(continúa)

Sustancias inorgánicas	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Cobalto				
Co(s)	0	0	30,04	24,8
CoO(s)	−237,9	−214,2	52,97	55,2
$Co(OH)_2$(sólido rosa)	−539,7	−454,3	79	68,8
Cobre				
Cu(s)	0	0	33,15	24,4
Cu^{2+}(aq)	64,77	65,49	−99,6	—
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$(s)	−1051	−893,6	186,2	—
CuO(s)	−157,3	−129,7	42,63	42,3
$Cu(OH)_2$(s)	−449,8	—	—	95,19
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$(s)	−2280	−1880	300,4	—
Cromo				
Cr(s)	0	0	23,77	23,4
$[Cr(H_20)_6f^+$(aq)	−1999	—	—	—
Cr_2O_3(s)	−1140,	−1058	81,2	118,7
CrO_4^{2-}(aq)	−881,2	−727,8	50,21	—
$Cr_2O_7^{2-}$(aq)	−1490	−1301	261,9	—
Estaño				
Sn (blanco)	0	0	51,55	27,0
Sn (gris)	−2,09	0,13	44,14	25,8
$SnCl_4$(l)	−511,3	−440,1	258,6	165,3
SnO(s)	−285,8	−256,9	56,5	44,3
SnO_2(s)	−580,7	−519,6	52,3	52,6
Flúor				
F(g)	78,99	61,91	158,8	22,7
F^-(aq)	−332,6	−278,8	−13,8	−106,7
F_2(g)	0	0	202,8	31,3
Fósforo				
P(α blanco)	0	0	41,09	23,8
P(red)	−17,6	−12,1	22,80	21,2
P_4(g)	58,91	24,44	280,0	67,2
PCl_3(g)	−287,0	−267,8	311,8	71,8
PCl_5(g)	−374,9	−305,0	364,6	112,8
PH_3(g)	5,4	13,4	210,2	37,1
P_4O_{10}(s)	−2984	−2698	228,9	211,71
PO_4^{3-}(aq)	−1277	−1019	222	—
Helio				
He(g)	0	0	126,2	20,8
Hidrógeno				
H(g)	218,0	203,2	114,7	20,8
H^+(aq)	0	0	0	0
H_2(g)	0	0	130,7	28,8
HBr(g)	−36,40	−53,45	198,7	29,1
HCl(g)	−92,31	−95,30	186,9	29,1
HCl(aq)	−167,2	−131,2	56,5	−136,4
$HClO_2$(aq)	−51,9	5,9	188,3	—
HCN(g)	135,1	124,7	201,8	35,9
HF(g)	−271,1	−273,2	173,8	—
HI(g)	26,48	1,70	206,6	29,2
HNO_3(l)	−174,1	−80,71	155,6	109,9

Sustancias inorgánicas	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
HNO_3(aq)	−207,4	− 111,3	146,4	−86,6
H_2O(g)	−241,8	−228,6	188,8	33,6
H_2O(l)	−285,8	−237,1	69,91	75,3
H_2O_2(g)	−136,3	−105,6	232,7	43,1
H_2O_2(l)	−187,8	−120,4	109,6	89,1
H_2S(g)	−20,63	−33,56	205,8	34,2
H_2SO_4(l)	−814,0	−690,0	156,9	138,9
H_2SO_4(aq)	−909,3	−744,5	20,1	−293,0
Hierro				
Fe(s)	0	0	27,28	25,1
Fe^{2+}(aq)	−89,1	−78,90	−137,7	—
Fe^{3+}(aq)	−48,5	−4,7	−315,9	—
$FeCO_3$(s)	−740,6	−666,7	92,9	82,1
$FeCl_3$(s)	−399,5	−334,0	−142,3	96,7
FeO(s)	−272,0	—	—	49,91
Fe_2O_3(s)	−824,2	−742,2	87,40	103,9
Fe_3O_4(s)	−1118	−1015	146,4	143,4
$Fe(OH)_3$(s)	−823,0	−696,5	106,7	101,7
Iodo				
I(g)	106,8	70,25	180,8	20,8
I^-(aq)	−55,19	−51,57	111,3	−142,3
I_2(g)	62,44	19,33	260,7	36,9
I_2(s)	0	0	116,1	54,4
IBr(g)	40,84	3,69	258,8	36,4
ICl(g)	17,78	−5,46	247,6	35,6
ICl(l)	−23,89	−13,58	135,1	135,1
Litio				
Li(g)	159,4	126,7	138,8	20,8
Li(s)	0	0	29,12	24,8
Li^+(aq)	−278,5	−293,3	13,4	68,6
LiCl(s)	−408,6	−384,4	59,33	48,0
LiOH(s)	−484,9	−439,0	42,80	49,6
$LiNO_3$(s)	−483,1	−381,1	90,0	—
Magnesio				
Mg(s)	0	0	32,68	24,9
Mg^{2+}(aq)	−466,9	−454,8	−138,1	—
$MgCl_2$(s)	−641,3	−591,8	89,62	71,4
$MgCO_3$(s)	−1096	−1012	65,7	75,5
MgF_2(s)	−1123	−1070	57,24	61,6
MgO(s)	−601,7	−569,4	26,94	37,2
$Mg(OH)_2$(s)	−924,5	−833,5	63,18	77,0
MgS(s)	−346,0	−341,8	50,33	45,6
$MgSO_4$(s)	−1285	−1171	91,6	96,5
Manganeso				
Mn(s)	0	0	32,01	26,3
Mn^{2+}(aq)	−220,8	−228,1	−73,6	50,0
MnO_2(s)	−520,0	−465,1	53,05	54,1
MnO_4^-(aq)	−541,4	−447,2	191,2	−82,0

(continúa)

Sustancias inorgánicas				
	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Mercurio				
Hg(g)	61,32	31,82	175,0	20,8
Hg(l)	0	0	76,02	28,0
HgO(s)	−90,83	−58,54	70,29	44,1
Nitrógeno				
N(g)	472,7	455,6	153,3	20,8
N_2(g)	0	0	191,6	29,1
NF_3(g)	−124,7	−83,2	260,7	53,4
NH_3(g)	−46,11	−16,45	192,5	35,1
NH_3(aq)	−80,29	−26,50	111 , 3	—
NH_4^+(aq)	−132,5	−79,31	113,4	79,9
NH_4Br(s)	−270,8	−175,2	113	96,0
NH_4Cl(s)	−314,4	−202,9	94,6	84,1
NH_4F(s)	−464,0	−348,7	71,96	65,3
NH_4HCO_3(s)	−849,4	−665,9	120,9	—
NH_4I(s)	−201,4	−112,5	117	—
NH_4NO_3(s)	−365,6	−183,9	151,1	139,3
NH_4NO_3(aq)	−339,9	−190,6	259,8	−6,7
$(NH_4)_2SO_4$(s)	−1181	−901,7	220,1	187,5
N_2H_4(g)	95,40	159,4	238,5	48,4
N_2H_4(l)	50,63	149,3	121,2	98,9
NO(g)	90,25	86,55	210,8	29,9
N_2O(g)	82,05	104,2	219,9	38,6
NO_2(g)	33,18	51,31	240,1	37,2
N_2O_4(g)	9,16	97,89	304,3	79,2
N_2O_4(l)	−19,50	97,54	209,2	142,7
N_2O_5(g)	11,3	115,1	355,7	95,3
NO_3^-(aq)	−205,0	−108,7	146,4	−86,6
NOBr(g)	82,17	82,42	273,7	45,5
NOCl(g)	51,71	66,08	261,7	44,7
Oxígeno				
O(g)	249,2	231,7	161,1	21,9
O_2(g)	0	0	205,1	29,4
O_3(g)	142,7	163,2	238,9	39,2
OH^-(aq)	−230,0	−157,2	−10,75	−148,5
OF_2(g)	24,7	41,9	247,4	43,3
Plata				
Ag(s)	0	0	42,55	25,4
Ag^+(aq)	105,6	77,11	72,68	21,8
AgBr(s)	−100,4	−96,90	107,1	52,4
AgCl(s)	−127,1	−109,8	96,2	50,8
AgI(s)	−61,84	−66,19	115,5	56,8
$AgNO_3$(s)	−124,4	−33,41	140,9	93,1
Ag_2O(s)	−31,05	−11,20	121,3	65,9
Ag_2SO_4(s)	−715,9	−618,4	200,4	131,4
Plomo				
Pb(s)	0	0	64,81	26,4
Pb^{2+}(aq)	−1,7	−24,43	10,5	—
PbI_2(s)	−175,5	−173,6	174,9	77,4
PbO_2(s)	−277,4	−217,3	68,6	64,6
$PbSO_4$(s)	−919,9	−813,1	148,6	103,2

Sustancias inorgánicas

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Potasio				
K(g)	89,24	60,59	160,3	20,8
K(s)	0	0	64,18	29,6
K^+(aq)	−252,4	−283,3	102,5	21,8
KBr(s)	−393,8	−380,7	95,90	52,4
KCN(s)	−113,0	−101,9	128,5	66,3
KCl(s)	−436,7	−409,1	82,59	51,3
$KClO_3$(s)	−397,7	−296,3	143,1	100,3
$KClO_4$(s)	−432,8	−303,1	151,0	112,4
KF(s)	−567,3	−537,8	66,57	49,0
KI(s)	−327,9	−324,9	106,3	52,9
KNO_3(s)	−494,6	−394,9	133,1	96,4
KOH(s)	−424,8	−379,1	78,9	68,9
KOH(aq)	−482,4	−440,5	91,6	−126,8
K_2SO_4(s)	−1438	−1321	175,6	131,5
Silicio				
Si(s)	0	0	18,83	20,0
SiH_4(g)	34,3	56,9	204,6	42,8
Si_2H_6(g)	80,3	127,3	272,7	80,8
SiO_2(quarzo)	−910,9	−856,6	41,84	44,4
Sodio				
Na(g)	107,3	76,76	153,7	20,8
Na(s)	0	0	51,21	28,2
Na^+(aq)	−240,1	−261,9	59,0	46,4
Na_2(g)	142,1	103,9	230,2	37,6
NaBr(s)	−361,1	−349,0	86,82	51,4
Na_2CO_3(s)	−1131	−1044	135,0	112,3
$NaHCO_3$(s)	−950,8	−851,0	101,7	87,6
NaCl(s)	−411,2	−384,1	72,13	50,5
NaCl(aq)	−407,3	−393,1	115,5	−90,0
$NaClO_3$(s)	−365,8	−262,3	123,4	—
$NaClO_4$(s)	−383,3	−254,9	142,3	111,3
NaF(s)	−573,6	−543,5	51,46	46,9
NaH(s)	−56,28	−33,46	40,02	36,4
NaI(s)	−287,8	−286,1	98,53	52,1
$NaNO_3$(s)	−467,9	−367,0	116,5	92,9
$NaNO_3$(aq)	−447,5	−373,2	205,4	−40,2
Na_2O_2(s)	−510,9	−447,7	95,0	89,2
NaOH(s)	−425,6	−379,5	64,46	59,5
NaOH(aq)	−470,1	−419,2	48,1	−102,1
NaH_2PO_4(s)	−1537	−1386	127,5	−116,86
Na_2HPO_4(s)	−1748	−1608	150,5	135,3
Na_3PO_4(s)	−1917	−1789	173,8	153,47
$NaHSO_4$(s)	−1126	−992,8	113,0	—
Na_2SO_4(s)	−1387	−1270	149,6	128,2
Na_2SO_4(aq)	−1390	−1268	138,1	−201,0
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$(s)	−4327	−3647	592,0	—
$Na_2S_2O_3$(s)	−1123	−1028	155	—

(continúa)

Sustancias Inorgánicas

	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
Titanio				
Ti(s)	0	0	30,63	25,0
$TiCl_4$(g)	−763,2	−726,7	354,9	95,4
$TiCl_4$(l)	−804,2	−737,2	252,3	145,2
TiO_2(s)	−944,7	−889,5	50,33	55,0
Uranio				
U(s)	0	0	50,21	27,7
UF_6(g)	−2147	−2064	377,9	129,6
UF_6(s)	−2197	−2069	227,6	166,8
UO_2(s)	−1085	−1032	77,03	63,6

Sustancias orgánicas

	Nombre	$\Delta_f H°$, kJ mol^{-1}	$\Delta_f G°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1}K^{-1}	C_p, J mol^{-1}K^{-1}
CH_4(g)	Metano(g)	−74,81	−50,72	186,3	35,7
C_2H_2(g)	Acetileno(g)	226,7	209,2	200,9	44,0
C_2H_4(g)	Etileno(g)	52,26	68,15	219,6	42,9
C_2H_6(g)	Etano(g)	−84,68	−32,82	229,6	52,5
C_3H_8(g)	Propano(g)	−103,8	−23,3	270,3	73,6
C_4H_{10}(g)	Butano(g)	−125,6	−17,1	310,2	97,5
C_6H_6(g)	Benceno(g)	82,6	129,8	269,3	82,4
C_6H_6(l)	Benceno(l)	49,0	124,5	173,4	136,0
C_6H_{12}(g)	Ciclohexano(g)	−123,4	32,0	298,4	106,3
C_6H_{12}(l)	Ciclohexano(l)	−156,4	26,9	204,4	154,9
$C_{10}H_8$(g)	Naftaleno(g)	150,6	224,2	333,2	131,9
$C_{10}H_8$(s)	Naftaleno(s)	77,9	201,7	167,5	165,7
CH_2O(g)	Formaldehído(g)	−108,6	−102,5	218,8	35,4
CH_3CHO(g)	Acetaldehído(g)	−166,2	−128,9	250,3	55,3
CH_3CHO(l)	Acetaldehído(l)	−192,3	−128,1	160,2	89,0
CH_3OH(g)	Metanol(g)	−200,7	−162,0	239,8	44,1
CH_3OH(l)	Metanol(l)	−238,7	−166,3	126,8	81,1
CH_3CH_2OH(g)	Etanol(g)	−235,1	−168,5	282,7	65,6
CH_3CH_2OH(l)	Etanol(l)	−277,7	−174,8	160,7	112,3
C_6H_5OH(s)	Fenol(s)	−165,1	−50,4	144,0	127,4
$(CH_3)_2CO$(g)	Acetona(g)	−216,6	−153,0	295,0	74,5
$(CH_3)_2CO$(l)	Acetona(l)	−247,6	−155,6	200,5	126,3
CH_3COOH(g)	Ácido acético(g)	−432,3	−374,0	282,5	63,4
CH_3COOH(l)	Ácido acético(l)	−484,5	−389,9	159,8	123,3
CH_3COOH(aq)	Ácido acético(aq)	−485,8	−396,5	178,7	−6,3
C_6H_5COOH(s)	Ácido benzoico(s)	−385,2	−245,3	167,6	146,8
CH_3NH_2(g)	Metilamina(g)	−22,97	32,16	243,4	50,1
$C_6H_5NH_2$(g)	Anilina(g)	86,86	166,8	319,3	107,9
$C_6H_5NH_2$(l)	Anilina(l)	31,6	149,2	191,3	191,9

TABLA D.3 Constantes de equilibrio

A. Constantes de ionización de ácidos débiles a 25 °C

Nombre del ácido	Fórmula	K_a	Nombre del ácido	Fórmula	K_a
Acético	$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$	Hiponitroso	$HON{=}NO^-$	4×10^{-12}
Acrílico	$HC_3H_3O_2$	$5,5 \times 10^{-5}$	Hipoyodoso	HOI	$2,3 \times 10^{-11}$
Arsénico	H_3AsO_4	$6,0 \times 10^{-3}$	Malónico	$H_2C_3H_2O_4$	$1,5 \times 10^{-3}$
	$H_2AsO_4^-$	$1,0 \times 10^{-7}$		$HC_3H_2O_4^-$	$2,0 \times 10^{-6}$
	$HAsO_4^{2-}$	$3,2 \times 10^{-12}$	Nitroso	HNO_2	$7,2 \times 10^{-4}$
Arsenioso	H_3AsO_3	$6,6 \times 10^{-10}$	Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,4 \times 10^{-2}$
Benzoico	$HC_7H_5O_2$	$6,3 \times 10^{-5}$		$HC_2O_4^-$	$5,3 \times 10^{-5}$
Bromoacético	$HC_2H_2BrO_2$	$1,3 \times 10^{-3}$	Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	$2,2 \times 10^{-12}$
Butírico	$HC_4H_7O_2$	$1,5 \times 10^{-5}$	Pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	$3,0 \times 10^{-2}$
Carbónico	H_2CO_3	$4,4 \times 10^{-7}$		$H_3P_2O_7^-$	$4,4 \times 10^{-3}$
	HCO_3^-	$4,7 \times 10^{-11}$		$H_2P_2O_7^{2-}$	$2,5 \times 10^{-7}$
Ciánico	$HOCN$	$3,5 \times 10^{-4}$		$HP_2O_7^{3-}$	$5,6 \times 10^{-10}$
Cianhídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	Propiónico	$HC_3H_5O_2$	$1,3 \times 10^{-5}$
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	Selenhídrico	H_2Se	$1,3 \times 10^{-4}$
	$H_2C_6H_5O_7^-$	$1,7 \times 10^{-5}$		HSe^-	$1,0 \times 10^{-11}$
	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$4,0 \times 10^{-7}$	Selénico	H_2SeO_4	ácido fuerte
Cloroacético	$HC_2H_2ClO_2$	$1,4 \times 10^{-3}$		$HSeO_4^-$	$2,2 \times 10^{-2}$
Cloroso	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$	Selenioso	H_2SeO_3	$2,3 \times 10^{-3}$
Dicloroacético	$HC_2HCl_2O_2$	$5,5 \times 10^{-2}$		$HSeO_3^-$	$5,4 \times 10^{-9}$
Fenilacético	$HC_8H_7O_2$	$4,9 \times 10^{-5}$	Succínico	$H_2C_4H_4O_4$	$6,2 \times 10^{-5}$
Fenol	HOC_6H_5	$1,0 \times 10^{-10}$		$HC_4H_4O_4^-$	$2,3 \times 10^{-6}$
Fluorhídrico	HF	$6,6 \times 10^{-4}$	Sulfhídrico	H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$
Fluoroacético	$HC_2H_2FO_2$	$2,6 \times 10^{-3}$		HS^-	$1,0 \times 10^{-19}$
Fórmico	$HCHO_2$	$1,8 \times 10^{-4}$	Sulfúrico	H_2SO_4	ácido fuerte
Fosfórico	H_3PO_4	$7,1 \times 10^{-3}$		HSO_4^-	$1,1 \times 10^{-2}$
	$H_2PO_4^-$	$6,3 \times 10^{-8}$	Sulfuroso	H_2SO_3	$1,3 \times 10^{-2}$
	HPO_4^{2-}	$4,2 \times 10^{-13}$		HSO_3^-	$6,2 \times 10^{-8}$
Fosforoso	H_3PO_3	$3,7 \times 10^{-2}$	Telurhídrico	H_2Te	$2,3 \times 10^{-3}$
	$H_2PO_3^-$	$2,1 \times 10^{-7}$		HTe^-	$1,6 \times 10^{-11}$
Hidrazoico	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$	Tiofenol	HSC_6H_5	$3,2 \times 10^{-7}$
Hipobromoso	$HOBr$	$2,5 \times 10^{-9}$	Tricloroacético	$HC_2Cl_3O_2$	$3,0 \times 10^{-1}$
Hipocloroso	$HOCl$	$2,9 \times 10^{-8}$	Yódico	HIO_3	$1,6 \times 10^{-1}$
Hiponitroso	$HON{=}NOH$	$8,9 \times 10^{-8}$	Yodoacético	$HC_2H_2IO_2$	$6,7 \times 10^{-4}$

B. Constantes de ionización de bases débiles a 25 °C

Nombre de la base	Fórmula	K_b	Nombre de la base	Fórmula	K_b
Amoníaco	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	Isoquinoleína	C_9H_7N	$2,5 \times 10^{-9}$
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$7,4 \times 10^{-10}$	Metilamina	CH_3NH_2	$4,2 \times 10^{-4}$
Codeina	$C_{18}H_{21}O_3N$	$8,9 \times 10^{-7}$	Morfina	$C_{17}H_{19}O_3N$	$7,4 \times 10^{-7}$
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	$6,9 \times 10^{-4}$	Piperidina	$C_5H_{11}N$	$1,3 \times 10^{-3}$
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$5,9 \times 10^{-4}$	Piridina	C_5H_5N	$1,5 \times 10^{-9}$
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-4}$	Quinoleina	C_9H_7N	$6,3 \times 10^{-10}$
Hidracina	NH_2NH_2	$8,5 \times 10^{-7}$	Trietanolamina	$C_6H_{15}O_3N$	$5,8 \times 10^{-7}$
	$NH_2NH_3^+$	$8,9 \times 10^{-16}$	Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	$5,2 \times 10^{-4}$
Hidroxilamina	NH_2OH	$9,1 \times 10^{-9}$	Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$6,3 \times 10^{-5}$

(continúa)

C. Constantes de productos de solubilidad[a]

Nombre del soluto	Fórmula	K_{sp}
Arseniato de cobre(II)	$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6 \times 10^{-36}$
Arseniato de hierro(III)	$FeAsO_4$	$5,7 \times 10^{-21}$
Arseniato de plata	Ag_3AsO_4	$1,0 \times 10^{-22}$
Arseniato de plomo(II)	$Pb_3(AsO_4)_2$	$4,0 \times 10^{-36}$
Azida de plata	AgN_3	$2,8 \times 10^{-9}$
Azida de plomo(II)	$Pb(N_3)_2$	$2,5 \times 10^{-9}$
Bromuro de mercurio	Hg_2Br_2	$5,6 \times 10^{-23}$
Bromuro de plata	$AgBr$	$2,8 \times 10^{-9}$
Bromuro de plomo(II)	$PbBr_2$	$4,0 \times 10^{-5}$
Bromuro de talio(I)	$TlBr$	$3,4 \times 10^{-6}$
Carbonato de bario	$BaCO_3$	$5,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	$5,2 \times 10^{-12}$
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	$2,8 \times 10^{-9}$
Carbonato de cinc	$ZnCO_3$	$1,4 \times 10^{-11}$
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1,4 \times 10^{-13}$
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	$1,4 \times 10^{-10}$
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de hierro(II)	$FeCO_3$	$3,2 \times 10^{-11}$
Carbonato de litio	Li_2CO_3	$2,5 \times 10^{-2}$
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$
Carbonato de manganeso(II)	$MnCO_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	$6,6 \times 10^{-9}$
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	$8,5 \times 10^{-12}$
Carbonato de plomo(II)	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$
Cianuro de cobre(I)	$CuCN$	$3,2 \times 10^{-20}$
Cianuro de plata	$AgCN$	$1,2 \times 10^{-16}$
Cloruro de bismuto	$BiOCl$	$1,8 \times 10^{-31}$
Cloruro de cobre(I)	$CuCl$	$1,2 \times 10^{-6}$
Cloruro de mercurio	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$
Cloruro de talio(I)	$TlCl$	$1,7 \times 10^{-4}$
Cromato de bario	$BaCrO_4$	$1,2 \times 10^{-10}$
Cromato de calcio	$CaCrO_4$	$7,1 \times 10^{-4}$
Cromato de cobre(II)	$CuCrO_4$	$3,6 \times 10^{-6}$
Cromato de estroncio	$SrCrO_4$	$2,2 \times 10^{-5}$
Cromato de plata	Ag_3CrO_4	$1,1 \times 10^{-12}$
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	$2,8 \times 10^{-13}$
Ferrocianuro de cobre(II)	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3 \times 10^{-16}$
Ferrocianuro de hierro(III)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,3 \times 10^{-41}$
Fluoruro de bario	BaF_2	$1,0 \times 10^{-6}$
Fluoruro de calcio	CaF_2	$5,3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de escandio	ScF_3	$4,2 \times 10^{-18}$
Fluoruro de estroncio	SrF_2	$2,5 \times 10^{-9}$
Fluoruro de litio	LiF	$2,7 \times 10^{-8}$
Fluoruro de magnesio	MgF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Fluoruro de plomo(II)	PbF_2	$2,7 \times 10^{-8}$
Fosfato de aluminio	$AlPO_4$	$6,3 \times 10^{-19}$
Fosfato de cinc	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,0 \times 10^{-33}$
Fosfato de hierro(III)	$FePO_4$	$1,3 \times 10^{-22}$
Fosfato de litio	Li_3PO_4	$3,2 \times 10^{-9}$
Fosfato de magnesio	$Mg_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-25}$

Nombre del soluto	Fórmula	K_{sp}
Fosfato de magnesio y amonio	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
Hidrogenofosfato de calcio	$CaHPO_4$	$1,0 \times 10^{-7}$
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	$1,3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2$	$5,0 \times 10^{-3}$
Hidróxido de bismuto	$BiOOH$	$4,0 \times 10^{-10}$
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-14}$
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de cinc	$Zn(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-17}$
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-15}$
Hidróxido de cobalto(III)	$Co(OH)_3$	$1,6 \times 10^{-44}$
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$2,2 \times 10^{-20}$
Hidróxido de cromo(II)	$Cr(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de escandio	$Sc(OH)_3$	$8,0 \times 10^{-31}$
Hidróxido de estaño(II)	$Sn(OH)_2$	$1,4 \times 10^{-28}$
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	$8,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3$	$4,0 \times 10^{-38}$
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-11}$
Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	$1,9 \times 10^{-13}$
Hidróxido de plomo(II)	$Pb(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-15}$
Hidróxido de talio(III)	$Tl(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-46}$
Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-15}$
Nitrito de plata	$AgNO_2$	$6,0 \times 10^{-4}$
Oxalato de calcio	CaC_2O_4	$4,0 \times 10^{-9}$
Oxalato de cinc	ZnC_2O_4	$2,7 \times 10^{-8}$
Sulfato de bario	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	$9,1 \times 10^{-6}$
Sulfato de estroncio	$SrSO_4$	$3,2 \times 10^{-7}$
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	$1,4 \times 10^{-5}$
Sulfato de plomo(II)	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
Sulfito de bario	$BaSo_3$	$8,0 \times 10^{-7}$
Sulfito de calcio	$CaSO_3$	$6,8 \times 10^{-8}$
Sulfito de plata	Ag_2SO_3	$1,5 \times 10^{-14}$
Sulfuro de cadmio[b]	CdS	$8,0 \times 10^{-28}$
Sulfuro[b] de cinc	ZnS	$2,0 \times 10^{-25}$
Sulfuro[b] de cobre(II)	CuS	$6,0 \times 10^{-37}$
Sulfuro[b] de estaño(II)	SnS	$1,0 \times 10^{-26}$
Sulfuro[b] de hierro(II)	FeS	$6,0 \times 10^{-19}$
Sulfuro[b] de manganeso(II)	MnS	$3,0 \times 10^{-14}$
Sulfuro[b] de mercúrio(II)	HgS	$2,0 \times 10^{-53}$
Sulfuro[b] de plata	Ag_2S	$6,0 \times 10^{-51}$
Sulfuro[b] de plomo(II)	PbS	$3,0 \times 10^{-28}$
Tiocianato de plata	$AgSCN$	$1,0 \times 10^{-12}$
Tiosulfato de bario	BaS_2O_3	$1,6 \times 10^{-5}$
Yodato de plata	$AgIO_3$	$3,0 \times 10^{-8}$
Yoduro de cobre(I)	CuI	$1,1 \times 10^{-12}$
Yoduro de mercurio	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$
Yoduro de plata	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$
Yoduro de plomo(II)	PbI_2	$7,1 \times 10^{-9}$
Yoduro de talio(I)	TlI	$6,5 \times 10^{-8}$

D. Constantes de formación de iones complejos[c, d]

Fórmula	K_f	Fórmula	K_f	Fórmula	K_f
$[Ag(CN)_2]^-$	$5{,}6 \times 10^{18}$	$[Co(ox)_3]^{3-}$	10^{20}	$[HgI_4]^{2-}$	$6{,}8 \times 10^{29}$
$[Ag(EDTA)]^{3-}$	$2{,}1 \times 10^{7}$	$[Cr(EDTA)]^-$	10^{23}	$[Hg(ox)_2]^{2-}$	$9{,}5 \times 10^{6}$
$[Ag(en)_2]^+$	$5{,}0 \times 10^{7}$	$[Cr(OH)_4]^-$	8×10^{29}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	2×10^{31}
$[Ag(NH_3)_2]+$	$1{,}6 \times 10^{7}$	$[CuCl_3]^{2-}$	5×10^{5}	$[Ni(EDTA)]^{2-}$	$3{,}6 \times 10^{18}$
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	$1{,}2 \times 10^{10}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2{,}0 \times 10^{30}$	$[Ni(en)_3]^{2+}$	$2{,}1 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}7 \times 10^{13}$	$[Cu(EDTA)]^{2-}$	5×10^{18}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5{,}5 \times 10^{8}$
$[Al(EDTA)]^-$	$1{,}3 \times 10^{16}$	$[Cu(en)_2]^{2+}$	1×10^{20}	$[Ni(ox)_3]^{4-}$	3×10^{8}
$[Al(OH)_4]^-$	$1{,}1 \times 10^{33}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}1 \times 10^{13}$	$[PbCl_3]^-$	$2{,}4 \times 10^{1}$
$[Al(ox)_3]^{3-}$	2×10^{16}	$[Cu(ox)_2]^{2-}$	3×10^{8}	$[Pb(EDTA)]^{2-}$	2×10^{18}
$[CdCl_4]^{2-}$	$6{,}3 \times 10^{2}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{37}	$[PbI_4]^{2-}$	$3{,}0 \times 10^{4}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$6{,}0 \times 10^{18}$	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	$2{,}1 \times 10^{14}$	$[Pb(OH)_3]^-$	$3{,}8 \times 10^{14}$
$[Cd(en)_3]^{2+}$	$1{,}2 \times 10^{12}$	$[Fe(en)_3]^{2+}$	$5{,}0 \times 10^{9}$	$[Pb(ox)_2]^{2-}$	$3{,}5 \times 10^{6}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{7}$	$[Fe(ox)_3]^{4-}$	$1{,}7 \times 10^{5}$	$[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$	$2{,}2 \times 10^{6}$
$[Co(EDTA)]^{2-}$	$2{,}0 \times 10^{16}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{42}	$[PtCl_4]^{2-}$	1×10^{16}
$[Co(en)_3]^{2+}$	$8{,}7 \times 10^{13}$	$[Fe(EDTA)]^-$	$1{,}7 \times 10^{24}$	$[Pt(NH_3)_6]^{2+}$	2×10^{35}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{5}$	$[Fe(ox)_3]^{3-}$	2×10^{20}	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Co(ox)_3]^{4-}$	5×10^{9}	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$8{,}9 \times 10^{2}$	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	3×10^{16}
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$1{,}0 \times 10^{3}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$1{,}2 \times 10^{15}$	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$1{,}3 \times 10^{14}$
$[Co(EDTA)]^-$	10^{36}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	3×10^{41}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}1 \times 10^{8}$
$[Co(en)_3]^{3+}$	$4{,}9 \times 10^{48}$	$[Hg(EDTA)]^{2-}$	$6{,}3 \times 10^{21}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$4{,}6 \times 10^{17}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4{,}5 \times 10^{33}$	$[Hg(en)_2]^{2+}$	2×10^{23}	$[Zn(ox)_3]^{4-}$	$1{,}4 \times 10^{8}$

[a] Datos a varias temperaturas alrededor de la ambiente, entre 18 y 25 °C.
[b] Para el equilibrio de solubilidad del tipo: $MS(s) + H_2O \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$.
[c] Los ligandos en esta tabla son monodentados: Cl^-, CN^-, I^-, NH_3. OH^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$; bidentados: etilendiamino (en), ion oxalato (ox); y tetradentados: ion etilendiaminotetraacético, $EDTA^{4-}$.
[d] Los valores de K_f son constantes de formación globales (*véase* la página 1094).

TABLA D.4 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

Semirreacción de reducción	$E°$, V
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,866
$OF_2(g) + 2\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow H_2O(l) + 2\,F^-(aq)$	+2,1
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$Ag^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag^+(aq)$	+1,98
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	+1,70
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	+1,69
$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,52
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
$2\,BrO_3^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$	+1,478
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,455
$ClO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$	+1,450
$Au^{3+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Au^+(aq)$	+1,36
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,229

(continúa)

Semirreacción de reducción	*E*°, *V*
$2\ IO_3^-(aq) + 12\ H^+(aq) + 10\ e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\ H_2O(l)$	+1,20
$ClO_4^-\ (aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(aq) + H_2O(l)$	+1,189
$ClO_3^-(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \longrightarrow ClO_2(g) + H_2O(l)$	+1,175
$NO_2(g) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow HNO_2(aq)$	+1,07
$Br_2(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^-(aq)$	+1,065
$NO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1,03
$[AuCl_4]^-(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Au(s) + 4\ Cl^-(aq)$	+1,002
$VO_2^+(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1,000
$NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) + 3\ e^- \longrightarrow NO(g) + 2\ H_2O(l)$	+0,956
$Cu^{2+}(aq) + I^-(aq) + e^- \longrightarrow CuI(s)$	+0,86
$Hg^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0,854
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$2\ HgCl_2(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\ Cl^-(aq)$	+0,63
$MnO_4^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	+0,56
$I_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-(aq)$	+0,535
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,520
$H_2SO_3(aq) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow S(s) + 3\ H_2O(l)$	+0,449
$C_2N_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ HCN(aq)$	+0,37
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0,361
$VO^{2+}(aq) + 2\ H^+(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0,337
$Cu^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$PbO_2(s) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow PbO(s) + H_2O(l)$	+0,28
$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq)$	+0,2676
$HAsO_2(aq) + 3\ H^+(aq) + 3\ e^- \longrightarrow As(s) + 2\ H_2O(l)$	+0,240
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,2223
$SO_4^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0,159
$Sn^{4+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,144
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+ 0,071
$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,137
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(aq)$	−0,152
$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq)$	−0,255
$Ni^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0,257
$H_3PO_4(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_3PO_3(aq) + H_2O(l)$	−0,276
$Co^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Co(s)$	−0,277
$In^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow In(s)$	−0,338
$PbSO_4(s) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0,356
$Cd^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0,403
$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0,424
$Fe^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$2\ CO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^- \longrightarrow H_2C_2O_4(aq)$	−0,49
$Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,763

Semirreacción de reducción	*E*°, *V*
$Cr^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0,90
$Mn^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1,18
$Ti^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Ti(s)$	−1,63
$U^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow U(s)$	−1,66
$Al^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,356
$La^{3+}(aq) + 3\ e^- \longrightarrow La(s)$	−2,38
$Na^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,84
$Sr^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2,89
$Ba^{2+}(aq) + 2\ e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2,92
$Cs^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Cs(s)$	−2,923
$K^{+}(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,924
$Rb^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Rb(s)$	−2,924
$Li^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,040
Medio básico	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\ OH^-(aq)$	+1,246
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$	+0,890
$H_2O_2(aq) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$	+0,88
$BrO^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Br^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$	+0,766
$ClO_3^-(aq) + 3\ H_2O(l) + 6\ e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 6\ OH^-(aq)$	+0,622
$2\ AgO(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Ag_2O(s) + 2\ OH^-(aq)$	+0,604
$MnO_4^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 3\ e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\ OH^-(aq)$	+0,60
$BrO_3^-(aq) + 3\ H_2O(l) + 6\ e^- \longrightarrow Br^-(aq) + 6\ OH^-(aq)$	+0,584
$2\ BrO^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Br_2(l) + 4\ OH^-(aq)$	+0,455
$2\ IO^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow I_2(s) + 4\ OH^-(aq)$	+0,42
$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-(aq)$	+0,401
$Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ OH^-(aq)$	+0,342
$Co(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Co(OH)_2(s) + OH^-(aq)$	+0,17
$2\ MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\ OH^-(aq)$	+0,118
$NO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow NO_2^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$	+0,01
$CrO_4^{2-}(aq) + 4\ H_2O(l) + 3\ e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\ OH^-(aq)$	−0,11
$S(s) + 2\ e^- \longrightarrow S^{2-}(aq)$	−0,48
$HPbO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s) + 3\ OH^-(aq)$	−0,54
$HCHO(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow CH_3OH(aq) + 2\ OH^-(aq)$	−0,59
$SO_3^{2-}(aq) + 3\ H_2O(l) + 4\ e^- \longrightarrow S(s) + 6\ OH^-(aq)$	−0,66
$AsO_4^{3-}(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow AsO_2^-(aq) + 4\ OH^-(aq)$	−0,67
$AsO_2^-(aq) + 2\ H_2O(l) + 3\ e^- \longrightarrow As(s) + 4\ OH^-(aq)$	−0,68
$Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Cd(s) + 2\ OH^-(aq)$	−0,824
$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$	−0,828
$OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow CN^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$	−0,97
$As(s) + 3\ H_2O(l) + 3\ e^- \longrightarrow AsH_3(g) + 3\ OH^-(aq)$	−1,21
$Zn(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) + 2\ OH^-(aq)$	−1,246
$Sb(s) + 3\ H_2O(l) + 3\ e^- \longrightarrow SbH_3(g) + 3\ OH^-(aq)$	−1,338
$Al(OH)_4^-(aq) + 3\ e^- \longrightarrow Al(s) + 4\ OH^-(aq)$	−2,310
$Mg(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Mg(s) + 2\ OH^-(aq)$	−2,687

TABLA D.5 Masas y abundancias isotópicas*

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
1	Hidrógeno	^{1}H	1,007825	99,9885
	Deuterio	^{2}H	2,014102	0,0115
	Tritio	^{3}H	3,016049	—
2	Helio	^{3}He	3,016029	0,000137
		^{4}He	4,002603	99,999863
3	Litio	^{6}Li	6,015122	7,59
		^{7}Li	7,016004	92,41
4	Berilio	^{9}Be	9,012182	100
5	Boro	^{10}B	10,012937	19,9
		^{11}B	11,009305	80,1
6	Carbono	^{12}C	12,000000	98,93
		^{13}C	13,003355	1,07
		^{14}C	14,003242	—
7	Nitrógeno	^{14}N	14,003074	99,632
		^{15}N	15,000109	0,368
8	Oxígeno	^{16}O	15,994915	99,757
		^{17}O	16,999132	0,038
		^{18}O	17,999160	0,205
9	Flúor	^{19}F	18,998403	100
10	Neón	^{20}Ne	19,992440	90,48
		^{21}Ne	20,993847	0,27
		^{22}Ne	21,991386	9,25
11	Sodio	^{23}Na	22,989770	100
12	Magnesio	^{24}Mg	23,985042	78,99
		^{25}Mg	24,985837	10,00
		^{26}Mg	25,982593	11,01
13	Aluminio	^{27}Al	26,981538	100
14	Silicio	^{28}Si	27,976927	92,2297
		^{29}Si	28,976495	4,6832
		^{30}Si	29,973770	3,0872
15	Fósforo	^{31}P	30,973762	100
16	Azufre	^{32}S	31,972071	94,93
		^{33}S	32,971458	0,76
		^{34}S	33,967867	4,29
		^{36}S	35,967081	0,02
17	Cloro	^{35}Cl	34,968853	75,78
		^{37}Cl	36,965903	24,22
18	Argón	^{36}Ar	35,967546	0,3365
		^{38}Ar	37,962732	0,0632
		^{40}Ar	39,962383	99,6003
19	Potasio	^{39}K	38,963707	93,2581
		^{40}K	39,963999	0,0117
		^{41}K	40,961826	6,7302
20	Calcio	^{40}Ca	39,962591	96,941
		^{42}Ca	41,958618	0,647
		^{43}Ca	42,958767	0,135
		^{44}Ca	43,955481	2,086
		^{46}Ca	45,953693	0,004
		^{48}Ca	47,952534	0,187

* Las masas isotópicas proceden de G. Audi and A. H. Wapstra, and M. Dedieu, *Nuclear Physics A*, volume 565, pages 1-65 (1993) and G, Audi and A. H. Wapstra, *Nuclear Physics A*, volume 595, pages 409-480 (1995), Los datos de abundancia natural proceden de K. J. R. Rosman and P. D. P. Taylor, *Pure and Applied Chemistry*, volume 70, pages 217-235 (1998).

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
21	Escandio	^{45}Sc	44,955910	100
22	Titanio	^{46}Ti	45,952629	8,25
		^{47}Ti	46,951764	7,44
		^{48}Ti	47,947947	73,72
		^{49}Ti	48,947871	5,41
		^{50}Ti	49,944792	5,18
23	Vanadio	^{50}V	49,947163	0,250
		^{51}V	50,943964	99,750
24	Cromo	^{50}Cr	49,946050	4,345
		^{52}Cr	51,940512	83,789
		^{53}Cr	52,940654	9,501
		^{54}Cr	53,938885	2,365
25	Manganeso	^{55}Mn	54,938050	100
26	Hierro	^{54}Fe	53,939615	5,845
		^{56}Fe	55,934942	91,754
		^{57}Fe	56,935399	2,119
		^{58}Fe	57,933280	0,282
27	Cobalto	^{59}Co	58,933200	100
28	Níquel	^{58}Ni	57,935348	68,0769
		^{60}Ni	59,930791	26,2231
		^{61}Ni	60,931060	1,1399
		^{62}Ni	61,928349	3,6345
		^{64}Ni	63,927970	0,9256
29	Cobre	^{63}Cu	62,929601	69,17
		^{65}Cu	64,927794	30,83
30	Cinc	^{64}Zn	63,929147	48,63
		^{66}Zn	65,926037	27,90
		^{67}Zn	66,927131	4,10
		^{68}Zn	67,924848	18,75
		^{70}Zn	69,925325	0,62
31	Galio	^{69}Ga	68,925581	60,108
		^{71}Ga	70,924705	39,892
32	Germanio	^{70}Ge	69,924250	20,84
		^{72}Ge	71,922076	27,54
		^{73}Ge	72,923459	7,73
		^{74}Ge	73,921178	36,28
		^{76}Ge	75,921403	7,61
33	Arsénico	^{75}As	74,921596	100
34	Selenio	^{74}Se	73,922477	0,89
		^{76}Se	75,919214	9,37
		^{77}Se	76,919915	7,63
		^{78}Se	77,917310	23,77
		^{80}Se	79,916522	49,61
		^{82}Se	81,916700	8,73
35	Bromo	^{79}Br	78,918338	50,69
		^{81}Br	80,916291	49,31
36	Criptón	^{78}Kr	77,920386	0,35
		^{80}Kr	79,916378	2,28
		^{82}Kr	81,913485	11,58
		^{83}Kr	82,914136	11,49
		^{84}Kr	83,911507	57,00
		^{86}Kr	85,910610	17,30

(continúa)

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
37	Rubidio	^{85}Rb	84,911789	72,17
		^{87}Rb	86,909183	27,83
38	Estroncio	^{84}Sr	83,913425	0,56
		^{86}Sr	85,909262	9,86
		^{87}Sr	86,908879	7,00
		^{88}Sr	87,905614	82,58
39	Ytrio	^{89}Y	88,905848	100
40	Circonio	^{90}Zr	89,904704	51,45
		^{91}Zr	90,905645	11,22
		^{92}Zr	91,905040	17,15
		^{94}Zr	93,906316	17,38
		^{96}Zr	95,908276	2,80
41	Niobio	^{93}Nb	92,906378	100
42	Molibdeno	^{92}Mo	91,906810	14,84
		^{94}Mo	93,905088	9,25
		^{95}Mo	94,905841	15,92
		^{96}Mo	95,904679	16,68
		^{97}Mo	96,906021	9,55
		^{98}Mo	97,905408	24,13
		^{100}Mo	99,907477	9,63
43	Tecnecio	^{98}Tc	97,907216	—
44	Rutenio	^{96}Ru	95,907598	5,54
		^{98}Ru	97,905287	1,87
		^{99}Ru	98,905939	12,76
		^{100}Ru	99,904220	12,60
		^{101}Ru	100,905582	17,06
		^{102}Ru	101,904350	31,55
		^{104}Ru	103,905430	18,62
45	Rodio	^{103}Rh	102,905504	100
46	Paladio	^{102}Pd	101,905608	1,02
		^{104}Pd	103,904035	11,14
		^{105}Pd	104,905084	22,33
		^{106}Pd	105,903483	27,33
		^{108}Pd	107,903894	26,46
		^{110}Pd	109,905152	11,72
47	Plata	^{107}Ag	106,905093	51,839
		^{109}Ag	108,904756	48,161
48	Cadmio	^{106}Cd	105,906458	1,25
		^{108}Cd	107,904183	0,89
		^{110}Cd	109,903006	12,49
		^{111}Cd	110,904182	12,80
		^{112}Cd	111,902757	24,13
		^{113}Cd	112,904401	12,22
		^{114}Cd	113,903358	28,73
		^{116}Cd	115,904755	7,49
49	Indio	^{113}In	112,904061	4,29
		^{115}In	114,903878	95,71
50	Estaño	^{112}Sn	111,904821	0,97
		^{114}Sn	113,902782	0,66
		^{115}Sn	114,903346	0,34

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
50	Estaño (continuación)	^{116}Sn	115,901744	14,54
		^{117}Sn	116,902954	7,68
		^{118}Sn	117,901606	24,22
		^{119}Sn	118,903309	8,59
		^{120}Sn	119,902197	32,58
		^{122}Sn	121,903440	4,63
		^{124}Sn	123,905275	5,79
51	Antimonio	^{121}Sb	120,903818	57,21
		^{123}Sb	122,904216	42,79
52	Teluro	^{120}Te	119,904020	0,09
		^{122}Te	121,903047	2,55
		^{123}Te	122,904273	0,89
		^{124}Te	123,902819	4,74
		^{125}Te	124,904425	7,07
		^{126}Te	125,903306	18,84
		^{128}Te	127,904461	31,74
		^{130}Te	129,906223	34,08
53	Yodo	^{127}I	126,904468	100
54	Xenón	^{124}Xe	123,905896	0,09
		^{126}Xe	125,904269	0,09
		^{128}Xe	127,903530	1,92
		^{129}Xe	128,904779	26,44
		^{130}Xe	129,903508	4,08
		^{131}Xe	130,905082	21,18
		^{132}Xe	131,904154	26,89
		^{134}Xe	133,905395	10,44
		^{136}Xe	135,907220	8,87
55	Cesio	^{133}Cs	132,905447	100
56	Bario	^{130}Ba	129,906310	0,106
		^{132}Ba	131,905056	0,101
		^{134}Ba	133,904503	2,417
		^{135}Ba	134,905683	6,592
		^{136}Ba	135,904570	7,854
		^{137}Ba	136,905821	11,232
		^{138}Ba	137,905241	71,698
57	Lantano	^{138}La	137,907107	0,090
		^{139}La	138,906348	99,910
58	Cerio	^{136}Ce	135,907144	0,185
		^{138}Ce	137,905986	0,251
		^{140}Ce	139,905434	88,450
		^{142}Ce	141,909240	11,114
59	Praseodimio	^{141}Pr	140,907648	100
60	Neodimio	^{142}Nd	141,907719	27,2
		^{143}Nd	142,909810	12,2
		^{144}Nd	143,910083	23,8
		^{145}Nd	144,912569	8,3
		^{146}Nd	145,913112	17,2
		^{148}Nd	147,916889	5,7
		^{150}Nd	149,920887	5,6
61	Prometio	^{145}Pm	144,912744	—

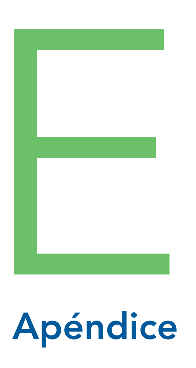
(continúa)

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
62	Samario	^{144}Sm	143,911995	3,07
		^{147}Sm	146,914893	14,99
		^{148}Sm	147,914818	11,24
		^{149}Sm	148,917180	13,82
		^{150}Sm	149,917271	7,38
		^{152}Sm	151,919728	26,75
		^{154}Sm	153,922205	22,75
63	Europio	^{151}Eu	150,919846	47,81
		^{153}Eu	152,921226	52,19
64	Gadolinio	^{152}Gd	151,919788	0,20
		^{154}Gd	153,920862	2,18
		^{155}Gd	154,922619	14,80
		^{156}Gd	155,922120	20,47
		^{157}Gd	156,923957	15,65
		^{158}Gd	157,924101	24,84
		^{160}Gd	159,927051	21,86
65	Terbio	^{159}Tb	158,925343	100
66	Disprosio	^{156}Dy	155,924278	0,06
		^{158}Dy	157,924405	0,10
		^{160}Dy	159,925194	2,34
		^{161}Dy	160,926930	18,91
		^{162}Dy	161,926795	25,51
		^{163}Dy	162,928728	24,90
		^{164}Dy	163,929171	28,18
67	Holmio	^{165}Ho	164,930319	100
68	Erbio	^{162}Er	161,928775	0,14
		^{164}Er	163,929197	1,61
		^{166}Er	165,930290	33,61
		^{167}Er	166,932045	22,93
		^{168}Er	167,932368	26,78
		^{170}Er	169,935460	14,93
69	Tulio	^{169}Tm	168,934211	100
70	Iterbio	^{168}Yb	167,933894	0,13
		^{170}Yb	169,934759	3,04
		^{171}Yb	170,936322	14,28
		^{172}Yb	171,936378	21,83
		^{173}Yb	172,938207	16,13
		^{174}Yb	173,938858	31,83
		^{176}Yb	175,942568	12,76
71	Lutecio	^{175}Lu	174,940768	97,41
		^{176}Lu	175,942682	2,59
72	Hafnio	^{174}Hf	173,940040	0,16
		^{176}Hf	175,941402	5,26
		^{177}Hf	176,943220	18,60
		^{178}Hf	177,943698	27,28
		^{179}Hf	178,945815	13,62
		^{180}Hf	179,946549	35,08
73	Tántalo	^{180}Ta	179,947466	0,012
		^{181}Ta	180,947996	99,988

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
74	Wolframio	^{180}W	179,946706	0,12
		^{182}W	181,948206	26,50
		^{183}W	182,950224	14,31
		^{184}W	183,950933	30,64
		^{186}W	185,954362	28,43
75	Renio	^{185}Re	184,952956	37,40
		^{187}Re	186,955751	62,60
76	Osmio	^{184}Os	183,952491	0,02
		^{186}Os	185,953838	1,59
		^{187}Os	186,955748	1,96
		^{188}Os	187,955836	13,24
		^{189}Os	188,958145	16,15
		^{190}Os	189,958445	26,26
		^{192}Os	191,961479	40,78
77	Iridio	^{191}Ir	190,960591	37,3
		^{193}Ir	192,962924	62,7
78	Platino	^{190}Pt	189,959930	0,014
		^{192}Pt	191,961035	0,782
		^{194}Pt	193,962664	32,967
		^{195}Pt	194,964774	33,832
		^{196}Pt	195,964935	25,242
		^{198}Pt	197,967876	7,163
79	Oro	^{197}Au	196,966552	100
80	Mercurio	^{196}Hg	195,965815	0,15
		^{198}Hg	197,966752	9,97
		^{199}Hg	198,968262	16,87
		^{200}Hg	199,968309	23,10
		^{201}Hg	200,970285	13,18
		^{202}Hg	201,970626	29,86
		^{204}Hg	203,973476	6,87
81	Talio	^{203}Tl	202,972329	29,524
		^{205}Tl	204,974412	70,476
82	Plomo	^{204}Pb	203,973029	1,4
		^{206}Pb	205,974449	24,1
		^{207}Pb	206,975881	22,1
		^{208}Pb	207,976636	52,4
83	Bismuto	^{209}Bi	208,980383	100
84	Polonio	^{209}Po	208,982416	—
85	Astato	^{210}At	209,987131	—
86	Radón	^{222}Rn	222,017570	—
87	Francio	^{223}Fr	223,019731	—
88	Radio	^{226}Ra	226,025403	—
89	Actinio	^{227}Ac	227,027747	—
90	Torio	^{232}Th	232,038050	100
91	Protactinio	^{231}Pa	231,035879	100
92	Uranio	^{234}U	234,040946	0,0055
		^{235}U	235,043923	0,7200
		^{238}U	238,050783	99,2745
93	Neptunio	^{237}Np	237,048167	—
94	Plutonio	^{244}Pu	244,064198	—
95	Americio	^{243}Am	243,061373	—

(continúa)

Z	Nombre	Símbolo	Masa del átomo, u	% Abundancia
96	Curio	^{247}Cm	247,070347	—
97	Berkelio	^{247}Bk	247,070299	—
98	Californio	^{251}Cf	251,079580	—
99	Einstenio	^{252}Es	252,082972	—
100	Fermio	^{257}Fm	257,095099	—
101	Mendelevio	^{258}Md	258,098425	—
102	Nobelio	^{259}No	259,101024	—
103	Lawrencio	^{262}Lr	262,109692	—
104	Rtherfordio	^{263}Rf	263,118313	—
105	Dubnio	^{262}Db	262,011437	—
106	Seaborgio	^{266}Sg	266,012238	—
107	Bohrio	^{264}Bh	264,012496	—
108	Hassio	^{269}Hs	269,001341	—
109	Meitnerio	^{268}Mt	268,001388	—
110	Ununnilium	^{272}Uun	272,001463	—
111	Unununium	^{272}Uuu	272,001535	—
112	Ununbium	^{277}Uub	(277)	—
114	Ununquadium	^{289}Uuq	(289)	—
116	Ununhexium	^{289}Uuh	(289)	—
118	Ununoctium	^{293}Uuo	(293)	—



Apéndice

Mapas conceptuales

A medida que estudia química con este texto y asistiendo a clase, se irá encontrando con muchas ideas y conceptos. La tarea de relacionarlos entre sí puede ser desalentadora. Una manera de conseguirlo es construyendo un mapa conceptual, que es un mapa visual que pone de manifiesto las relaciones entre una serie de conceptos e ideas. Es una forma tangible de mostrar cómo su mente percibe un determinado tema. Al construir el mapa conceptual se reflejará lo que se ha entendido y lo que no se ha entendido. En un mapa conceptual, cada concepto generalmente representado por una palabra o dos, encerradas en un recuadro, se conecta con otro concepto mediante líneas y flechas. Una palabra o frase corta junto a la línea o flecha sirve para definir la relación entre los conceptos conectados. Cada concepto importante tiene líneas desde y hacia otros conceptos, generando una red o mapa.

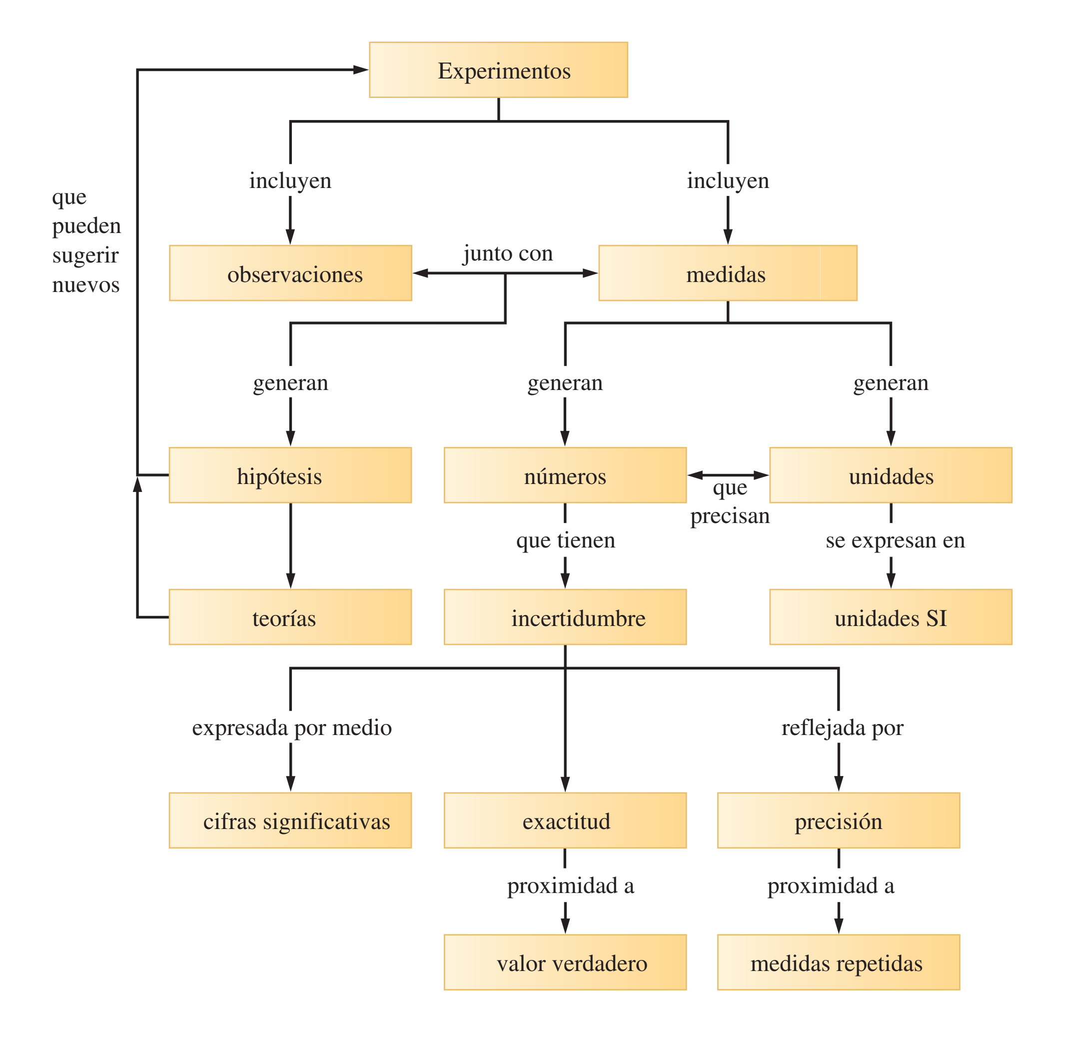
E.1 Cómo construir un mapa conceptual

1. Para crear un mapa conceptual construya una lista de hechos, términos e ideas que piense pueden tener relación con el tema, basándose en las lecturas del texto y las clases. Empiece preguntándose a sí mismo cuál fue la clase o lectura donde se encontraba. La respuesta a esta pregunta nos dará los conceptos iniciales (los más generales). La lista de conceptos irá creciendo a medida que piense en la respuesta a esta cuestión. Puede revisar el resumen del capítulo que destaca los puntos importantes del mismo y así como los términos clave de cada capítulo.
2. Revise los conceptos de la lista y clasifíquelos desde el más general al más específico. Recuerde que varios conceptos pueden tener el mismo nivel de generalidad. En ocasiones, puede ser difícil determinar la importancia relativo de dos conceptos relacionados; para salir del dilema trate de contestar la siguiente pregunta: ¿Qué concepto puede entenderse sin hacer referencia al otro? La respuesta es el concepto más general.
3. Una vez decididas las categorías coloque el concepto más general en el centro de la cabecera de la página y dibuje un recuadro a su alrededor.
4. Coloque los conceptos del siguiente nivel de generalidad debajo del concepto más general. Dibuje recuadros alrededor de estos conceptos y líneas uniéndolos al concepto más general. Las conexiones deben tener puntas de flecha para indicar la dirección en que deben ser leídas.
5. El siguiente paso consiste en poner comentarios a las conexiones entre conceptos con frases cortas, o simples palabras que describa correctamente la relación. Cuando coloque una frase de conexión entre el concepto 1 y el concepto 2 debe resultar una frase con sentido. Por ejemplo, las medidas (concepto 1) generan (frase de conexión) números (concepto 2) que tienen (frase de conexión) incertidumbres (concepto 3). La inclusión de frases de conexión es importante. Las frases adecuadas demuestran que se ha entendido la relación entre los conceptos.
6. Siga añadiendo líneas de conceptos, cada vez más específicos, en el mapa. Los más específicos deben quedar en la parte inferior del mapa.
7. Busque las relaciones cruzadas entre conceptos relacionados de la misma línea. Utilice líneas discontinuas y dobles flechas para indicar las relaciones cruzadas.

8. Como último paso, evalúe el mapa y si fuese necesario, copie en otra hoja su mapa más limpio y/o con estructura más lógica.

Una vez construido el mapa, compruebe que cada concepto aparece una sola vez y que todas las conexiones tienen su frase explicatoria. Por último, recuerde que no hay un solo mapa conceptual *correcto* para cada colección de conceptos. Sin embargo, hay mapas que muestran de modo más efectivo las relaciones entre un conjunto dado de conceptos.

El diagrama de este Apéndice representa un mapa conceptual para el método científico y las medidas experimentales. Observe que el concepto «unidades SI» puede conectarse posteriormente a otros conceptos como unidades fundamentales y unidades derivadas.



F

Glosario

Apéndice

α-Aminoácido, es un ácido carboxílico que tiene un grupo amino ($—NH_2$) unido al átomo de carbono adyacente al **grupo carboxilo** ($—COOH$).

Abundancias porcentuales en la naturaleza, son las proporciones relativas, expresadas como porcentaje, en número, en que se encuentran los isótopos de un elemento en la naturaleza.

Aceites, son triglicéridos en los que predominan como componentes los ácidos grasos no saturados.

Aceptor de protones, es una base en la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry.

Acero, es un término utilizado para describir las aleaciones de hierro que contienen de 0 a 1,5% C junto con otros elementos clave como V, Cr, Mn, Ni, W y Mo.

Acetilo (*véase* **grupo acilo**).

Ácido, es (1) un compuesto que contiene hidrógeno capaz de producir iones hidrógeno, H^+ (teoría de Arrhenius); (2) un dador de protones (teoría de Brønsted-Lowry); (3) un átomo, ion o molécula que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente (teoría de Lewis).

Ácido carboxílico, es un compuesto orgánico que tiene uno o más grupos carboxilo unidos a una estructura hidrocarbonada de cadena o anillo.

Ácido conjugado, se forma cuando una base de Brønsted-Lowry gana un protón. Cada base tiene un ácido conjugado.

Ácido de Lewis (*véase* **ácido**).

Ácido débil, es un ácido que está solo parcialmente disociado en disolución acuosa, según una reacción reversible.

Ácido desoxirribonucleico (ADN), es la sustancia que constituye los genes de los cromosomas en los núcleos de las células.

Ácido fuerte, es un ácido que está completamente disociado en disolución acuosa.

Ácido poliprótico, es un ácido capaz de perder más de un protón por molécula en las reacciones ácido-base. Los protones se pierden en etapas sucesivas, perdiéndose más fácilmente el primero de ellos.

Ácido ribonucleico (ARN), ácido implicado en la síntesis de proteínas a través de sus formas **ARN mensajero (mARN)** y **ARN de transferencia (tARN).**

Ácidos nucleicos, componentes de la célula formados por bases púricas y pirimidínicas, azúcares pentosas y ácido fosfórico.

Actínidos, son una serie de elementos radiactivos ($Z = 90 - 103$) que se caracterizan por tener parcialmente llenos los orbitales $5f$ de sus átomos.

Actividad, es la concentración efectiva de las especies. Se obtiene al multiplicar un coeficiente de actividad y la razón entre una concentración estequiométrica o una presión, y sus valores en sus estado de referencia.

ADP (*véase* **difosfato de adenosina**).

Aducto, es un compuesto formado por la unión de dos moléculas más sencillas a través de un enlace covalente coordinado, como el aducto de $AlCl_3$ y $(C_2H_5)_2O$ representado en la Sección 22.4.

Afinidad electrónica (*AE*), es la variación de energía asociada con la ganancia de un electrón por un átomo neutro gaseoso.

Afino (purificación) (*véase* **metalurgia extractiva**).

Agente oxidante (oxidante), hace posible un proceso de oxidación al *reducirse*.

Agente quelante, es un ligando polidentado. Se une al átomo central de un ion complejo simultáneamente en dos o más posiciones de la esfera de coordinación.

Agente reductor (reductor), hace posible un proceso de reducción al *oxidarse*.

Agua de dureza permanente (*véase* **agua dura**).

Agua de dureza temporal (*véase* **agua dura**).

Agua dura, contiene minerales disueltos en concentraciones apreciables. Si la dureza es debida principalmente al HCO_3^- y cationes asociados, se dice que el agua tiene **dureza temporal.** Si la dureza es debida a aniones diferentes al HCO_3^- (por ejemplo, SO_4^{2-}), el agua tiene **dureza permanente.**

Alcanos, son moléculas de hidrocarburos que tienen solamente enlaces covalentes sencillos entre los átomos de carbono. La fórmula general de las estructuras en cadena de los alcanos es C_nH_{2n+2}.

Alcoholes, son compuestos que contienen el grupo funcional $—OH$ y tienen la fórmula general ROH.

Aldehídos, son compuestos que tienen la fórmula general $R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—H$.

Aleación, es una mezcla de dos o más metales. Algunas aleaciones son disoluciones de sólidos, otras son mezclas heterogéneas y otras son compuestos intermetálicos.

Alicíclicos, son hidrocarburos cuyas moléculas tienen los esqueletos de átomos de carbono ordenados en anillos y se parecen más a los hidrocarburos alifáticos que a los aromáticos.

Alifáticos, son moléculas de hidrocarburos que tienen sus esqueletos de átomos de carbono ordenados en cadenas lineales o ramificadas.

Alquenos, son hidrocarburos que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono en sus moléculas. Los alquenos sencillos tienen la fórmula general C_nH_{2n}.

Alquilo, grupos alquilo, son moléculas de hidrocarburos alcanos que han perdido un átomo de hidrógeno. Por ejemplo, el grupo $—CH_3$ es el grupo **metilo**; $—CH_2CH_3$ es el grupo **etilo**.

Alquinos, son hidrocarburos que tienen uno o más enlaces triples carbono-carbono en sus moléculas. Los alquinos sencillos tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}.

Alrededores, son la parte del universo con la que interacciona un sistema.

Alumbres, son sulfatos de fórmula general $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, donde M(I) es normalmente un metal alcalino o ion amonio, y M(III) es normalmente Al^{3+}, Fe^{3+} o Cr^{3+}.

Amalgamas, son aleaciones metálicas que contienen mercurio. Dependiendo de su composición, algunas son líquidas y otras son sólidas.

Amida, derivado de la sal de amonio de un ácido carbxílico que tiene la fórmula general $R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2$.

Amina, es una base orgánica que tiene la fórmula RNH_2 (primaria), R_2NH (secundaria), o R_3N (terciaria), dependiendo del número de átomos de hidrógeno de una molécula de NH_3 que se sustituyen por grupos R.

Amplitud, es la altura de la cresta de una onda por encima de la línea central de la onda.

Análisis cualitativo de cationes, es un método de laboratorio, basado en una diversidad de conceptos de equilibrios en disolución, que permite establecer la presencia o ausencia en la muestra de determinados cationes.

Anfótero, es el término utilizado para describir las sustancias que actúan como ácidos o como bases.

Ángulo de enlace, ángulo entre dos enlaces covalentes. Es el ángulo entre las líneas hipotéticas que unen los núcleos de dos átomos con el núcleo de un tercer átomo unido covalentemente a ellos.

Anhídrido, es un término que significa «sin agua». Un anhídrido ácido es un óxido de un elemento que reacciona con el agua para formar un ácido, y un anhídrido básico para formar una base.

Anión, es un ion con carga negativa. Un anión emigra hacia el ánodo en una celda electroquímica.

Ánodo, es el electrodo en el que se produce la semirreacción de oxidación, en una celda electroquímica.

Anti, conformación, es el término utilizado para describir la conformación en la que los grupos metilo están diagonalmente opuestos entre sí.

Apantallamiento, es el efecto de pantalla que ejercen los electrones de capas internas, protegiendo parcialmente a los electrones de la capa externa de los efectos de la carga nuclear. Los electrones internos de hecho reducen en parte la carga nuclear. (*Véase también* **carga nuclear efectiva**.)

Aquiral, se dice de la molécula que tiene una estructura superponible a su imagen especular. (*Véase también* **quiral**.)

Aromático, los hidrocarburos aromáticos son sustancias orgánicas cuyos esqueletos de átomos de carbono se ordenan en anillos hexagonales, basados en el benceno, C_6H_6.

Arrabio, es una forma impura del hierro (aproximadamente 95% de Fe y 3-4% de C, junto con cantidades pequeñas de Mn, Si y P), que se obtiene en un alto horno.

Asimétrico, es el término utilizado para describir un átomo de C unido a cuatro grupos sustituyentes diferentes. Una molécula que contiene este tipo de átomo de C es quiral.

Atmósfera, una atmósfera (atm) es la presión ejercida por una columna de mercurio de, exactamente, 760 mm de altura cuando la densidad del mercurio es 13,5951 g/cm^3 y la aceleración de la gravedad es $g = 9{,}80665\ m/s^2$.

Átomo, es el bloque básico en la construcción de la materia. El número conocido actualmente de átomos diferentes es de 114. Un elemento químico está formado por un solo tipo de átomos y un compuesto químico por dos o más tipos diferentes de átomos.

Átomo central de una estructura, es un átomo que se encuentra enlazado a otros dos o más átomos.

Átomo terminal, es cualquier átomo que solo está unido a otro átomo en una molécula o ion poliatómico.

Atomos de hidrógeno primarios, son los átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono primario.

ATP (*véase* **trifosfato de adenosina**).

Autoionización, es una reacción ácido-base en la que una molécula actúa como ácido y cede un protón a otra molécula del mismo tipo que actúa como base.

Azeótropo, es una disolución que hierve a temperatura constante, produciendo vapor de la misma composición que el líquido. En algunos casos, el azeótropo hierve a una temperatura menor que los componentes de la disolución, y en otros casos a una temperatura mayor.

Azúcar, es un monosacárido (azúcar sencillo), un disacárido o un oligosacárido que contiene hasta diez unidades de monosacárido.

Azúcar reductor, es un azúcar capaz de reducir al Cu^{2+}(aq) a Cu_2O, que es rojo e insoluble. El azúcar debe tener un grupo aldehído, que se oxida a un grupo ácido.

bar, es igual a 100 kilopascales (1 bar = 100 kPa).

Barómetro, es un dispositivo utilizado para medir la presión de la atmósfera.

Barras de control, son barras metálicas (por ejemplo, de Cd) que absorben neutrones y se utilizan para el control del flujo de neutrones en un reactor nuclear, controlando por tanto la velocidad de la reacción de fisión.

Base, es (1) un compuesto que produce iones hidróxido, OH^-, en disolución acuosa (teoría de Arrhenius); (2) un aceptor de protones (teoría de Brønsted-Lowry); (3) un átomo, ion o molécula que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente (teoría de Lewis).

Base conjugada, es lo que queda cuando un ácido de Brønsted-Lowry ha perdido un protón. Cada ácido tiene una base conjugada.

Base de Lewis (*véase* **base**).

Base débil, es una base que está solo parcialmente disociada en disolución acuosa, según una reacción reversible.

Base fuerte, es una base que está completamente disociada en disolución acuosa.

Basicidad, es una medida de la tendencia de un dador de pares electrónicos a reaccionar con un protón.

Batería, es una celda voltaica [o un grupo de células voltaicas conectadas en serie (+ con −)] utilizada para producir electricidad a partir de una reacción química.

Batería de flujo, es una batería en la que los materiales (reactivos, productos, electrolito), pasan continuamente a través de la batería. La batería es simplemente un convertidor de energía química en eléctrica.

Batería primaria, es una batería que produce electricidad a partir de una reacción química que no puede invertirse. En consecuencia la batería no puede recargarse.

Batería secundaria, es una batería que produce electricidad a partir de una reacción química reversible. Cuando pasa electricidad en sentido opuesto a través de la batería, esta se recarga.

bcc (*véase* **cúbico centrado en el cuerpo**).

Bidentado, un ligando bidentado se une al átomo central de un complejo en dos puntos de la esfera de coordinación.

Bloque *d*, se refiere a la parte de la tabla periódica en la que el proceso de llenado de los orbitales (método aufbau) implica una subcapa *d*.

Bloque *f*, es la parte de la tabla periódica en la que el proceso de llenado de electrones en los orbitales (método aufbau) implica subcapas *f*. Son los elementos lantánidos y actínidos.

Bloque *p*, es la parte de la tabla periódica en la que se ocupan las subcapas *p* al llenarse los orbitales electrónicos por el método *aufbau*.

Bloque *s*, es la parte de la tabla periódica en la que al llenarse los orbitales electrónicos mediante el método *aufbau*, se ocupan las subcapas *s* de la capa electrónica con el número cuántico principal más alto.

Bomba calorimétrica, es un dispositivo utilizado para medir el calor de una reacción de combustión. La magnitud medida es el calor de reacción a volumen constante, $q_V = \Delta U$.

Cal apagada, es el nombre vulgar del hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$.

Cal viva, es el nombre vulgar del óxido de calcio, CaO.

Calcinación, se refiere a la descomposición de un sólido por calentamiento a temperaturas por debajo de su punto de fusión, como la descomposición del carbonato cálcico a óxido de calcio y CO_2(g).

Calentamiento global, se refiere al calentamiento de la Tierra como resultado de la acumulación de gases en la atmósfera como el CO_2, que absorben la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra.

Calor específico de una sustancia, es la cantidad de calor necesaria para modificar la temperatura de un gramo de sustancia un grado Celsius.

Calor de reacción, es la energía química transformada en térmica (o viceversa) en una reacción. En un sistema aislado, esta conversión de energía ocasiona un cambio de temperatura, y en un sistema que interacciona con los alrededores, el calor (*q*)

o bien se desprende a los alrededores o bien es absorbido desde ellos.

Calor, es una transferencia de energía térmica como resultado de una diferencia de temperatura.

Caloría (cal), es la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius.

Calorímetro, es un dispositivo (del que hay numerosos tipos) utilizado para medir una cantidad de calor.

Cambio químico (*véase* **reacción química**).

Capa (nivel) electrónico principal, es el conjunto de todos los orbitales que tienen el mismo valor del número cuántico principal, n. Por ejemplo, los orbitales 3s, 3p y 3d constituyen la tercera capa principal ($n = 3$).

Capa de valencia expandida, es un término utilizado para describir las estructuras de Lewis en las que algunos átomos del período tercero en adelante de la tabla periódica parecen necesitar 10 o 12 electrones en sus capas de valencia.

Capacidad calorífica, es la cantidad de calor necesaria para cambiar la temperatura de un objeto o sustancia en un grado, normalmente expresado como J °C^{-1} o cal °C^{-1}.

Capacidad calorífica específica, es la capacidad calorífica por gramo de sustancia, es decir, J °C^{-1}g^{-1}, y **capacidad calorífica molar** es la capacidad calorífica por mol, es decir, J °C^{-1}mol^{-1}.

Capacidad reguladora, se refiere a la cantidad de ácido y/o base que puede neutralizar una disolución reguladora manteniendo un pH prácticamente constante.

Captura de electrones (CE), es una forma de desintegración radiactiva en la que un electrón de una capa electrónica interna es absorbido por un núcleo. En el núcleo, el electrón se utiliza para convertir un protón en un neutrón.

Carbonilos metálicos, son complejos que tienen como átomos centrales a metales del bloque d y como ligandos moléculas de CO, por ejemplo, $Ni(CO)_4$.

Carbono cuaternario, es aquel que está unido a cuatro carbonos.

Carbono primario, es el átomo de carbono que está unido a otro átomo de carbono.

Carbono secundario, es el que está unido a otros dos átomos de carbono.

Carbono terciario, es el que está unido a otros tres átomos de carbono.

Carga formal, es el número de electrones en la capa más externa (de valencia) en un átomo aislado menos el número de electrones asignado a dicho átomo en una estructura de Lewis.

Carga nuclear efectiva, Z_{ef}, es la carga positiva que actúa sobre un determinado electrón en un átomo. Su valor es la carga del núcleo reducida en la medida en que los otros electrones apantallan la acción del núcleo sobre dicho electrón.

Catálisis heterogénea, acción catalítica que tiene lugar sobre la superficie que separa dos fases.

Catálisis homogénea, se refiere a la reacción catalítica que tiene lugar en una sola fase.

Catalizador, es una sustancia que proporciona un mecanismo alternativo de menor energía de activación para una reacción química. La reacción se acelera, y el catalizador se recupera.

Catión, es un ion con carga positiva. Un catión emigra hacia el cátodo en una celda electroquímica.

Cátodo, es el electrodo de una celda electroquímica donde se produce una semirreacción de reducción.

Celda de combustible, es una celda voltaica en la que la reacción de la celda es la equivalente a la reacción de un combustible que se quema. La energía química del combustible se convierte en electricidad.

Celda de concentración, es una celda electroquímica con electrodos idénticos sumergidos en disoluciones de concentraciones diferentes. El voltaje (fem) de la celda solo es función de las concentraciones de las dos disoluciones.

Celda electrolítica, es una celda electroquímica en la que se lleva a cabo una reacción no espontánea por electrólisis.

Celda electroquímica, es un dispositivo en el que los electrones transferidos en una reacción de oxidación-reducción se hacen pasar a través de un circuito eléctrico. (*Véase también* **celda electrolítica** y **celda voltaica**.)

Celda unidad, es un conjunto pequeño de átomos, iones o moléculas que ocupan posiciones en una red cristalina. Se puede generar un cristal completo por desplazamientos de la celda unidad en línea recta y en tres direcciones perpendiculares.

Celda voltaica (galvánica), es una celda electroquímica en la que una reacción química *espontánea* produce electricidad.

Celsius, la escala de temperatura Celsius se basa en el valor de 0 °C para el punto de fusión normal del hielo y 100 °C para el punto de ebullición normal del agua.

Célula, es la unidad fundamental de los organismos vivos.

Centro electrofílico, en una molécula, es una región con carga positiva que atrae electrones.

Cetona, compuesto orgánico de fórmula general $R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R'$.

Cifras significativas, son los dígitos de una magnitud medida experimentalmente que establecen la precisión con que se conoce la magnitud.

***Cis*,** este término se utiliza para describir los isómeros geométricos en los que dos grupos se unen en el mismo lado de un doble enlace en una molécula orgánica, o a lo largo de la misma arista de un cuadrado en un ion complejo plano-cuadrado, o en dos vértices adyacentes de un complejo octaédrico. (*Véase también* **isomería geométrica**.)

Cociente de reacción, *Q*, es una relación de los términos de concentraciones (o presiones parciales) que tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio, pero que se aplica a situaciones de *no equilibrio*.

Coeficientes estequiométricos, son los coeficientes utilizados para ajustar una ecuación.

Coloide, es una mezcla que contiene partículas mayores que los iones o moléculas pero que son submicroscópicas.

Color complementario, es un color secundario que se mezcla con el color primario opuesto en el disco de colores para producir luz blanca en la mezcla aditiva de colores, o negra en la mezcla sustractiva de colores.

Color primario, es un color perteneciente a un conjunto de colores que al sumarse como luz producen luz blanca. Si se combinan restándose no se obtiene color (negro). El rojo, amarillo y azul son un conjunto de colores primarios.

Color secundario, es el complementario de un **color primario**. Cuando se suman luz de un color primario y luz de su color complementario (secundario), se obtiene luz blanca. Cuando se restan, el resultado es la ausencia de color (negro).

Complejo, es un catión, anión o molécula neutra poliatómica en los que unos grupos (moléculas o iones) denominados ligandos se unen al átomo o ion metálico central.

Complejo activado, es un intermedio en una reacción química que se forma por colisiones entre moléculas con suficiente energía. Una vez formado, el complejo activado se disocia, bien en los productos, o de nuevo en los reactivos.

Complejo de alto espín, se refiere a un complejo en el que el desdoblamiento débil del campo cristalino conduce a un número máximo de electrones desapareados en la subcapa d del átomo o ion metálico central.

Complejo de bajo espín, es un complejo con un fuerte desdoblamiento del campo cristalino que conduce a un número mínimo de electrones desapareados en la subcapa d del átomo o ion metálico central.

Complejo inerte, es el término utilizado para describir un ion complejo en el que el intercambio de ligandos se produce muy lentamente.

Complejo lábil, es el término utilizado para describir un ion complejo en el que tiene lugar un intercambio rápido de ligandos.

Composición, se refiere a los componentes de una muestra de materia y a sus proporciones relativas.

Compuesto, es una sustancia formada por dos o más elementos. Su naturaleza no

varía con los cambios físicos, pero puede romperse en sus elementos constituyentes por cambios químicos.

Compuesto inorgánico, es cualquier combinación de elementos que no se ajusta a la categoría de compuesto orgánico. (*Véase también* **compuesto orgánico**.)

Compuesto interhalogenado, es un compuesto covalente entre dos o más elementos halógenos, como ICl y BrF_3.

Compuesto iónico, es un compuesto que consta de iones positivos y negativos que se mantienen juntos por fuerzas electrostáticas de atracción.

Compuesto molecular, es un compuesto formado por moléculas discretas.

Compuesto orgánico, es un compuesto formado por carbono e hidrógeno o carbono, hidrógeno y un reducido número de otros elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre.

Compuesto ternario, es un compuesto formado por *tres* elementos.

Compuestos binarios, son compuestos formados por *dos* elementos.

Compuestos de coordinación, son complejos neutros o compuestos que contienen iones complejos.

Concentración, (1) se refiere a la composición de una disolución. (2) (*véase* **metalurgia extractiva**).

Condensación, es el paso de moléculas del estado gaseoso al estado líquido.

Condiciones estándar de temperatura y presión, se refieren a un gas que se encuentra a una temperatura de exactamente 0 °C (273,15 K) y 760 mmHg (1 atm).

Configuración absoluta, se refiere a la ordenación espacial de los grupos unidos a un átomo de carbono quiral. Las dos posibilidades son D y L.

Configuración electrónica, es una forma de mostrar la distribución de los electrones en diferentes orbitales en un átomo.

Conformaciones, se refiere a las diferentes ordenaciones espaciales posibles en una molécula. Por ejemplo, las formas de «bote» y «silla» del ciclohexano.

Congelación, es la conversión de un líquido a sólido que se produce a una temperatura fija conocida como **punto de congelación.**

Constante de Avogadro, N_A, tiene un valor de $6{,}02214 \times 10^{23}$ mol^{-1}. Es el número de unidades elementales contenidas en un mol.

Constante de desintegración, es una constante de velocidad de primer orden que describe la desintegración radiactiva.

Constante de disociación de un ácido, K_a, es la constante de equilibrio para la reacción de disociación de un ácido débil.

Constante de disociación de una base, K_b, es la constante de equilibrio para la reacción de disociación de una base débil.

Constante de equilibrio termodinámica, K, es una expresión de la constante de equilibrio basada en actividades. En disoluciones diluidas las actividades pueden reemplazarse por molaridades y, en gases ideales, por las presiones parciales en bar. Las actividades de los sólidos y líquidos puros son 1.

Constante de equilibrio, es el valor numérico de la expresión de la constante de equilibrio.

Constante de Faraday, F, es la carga asociada a un mol de electrones, 96 485 C/mol**.**

Constante de formación, K_f, describe el equilibrio entre un ion complejo, el ion metálico libre, y los ligandos.

Constante de los gases ideales (*véase* **constante de los gases**).

Constante de los gases, R, es la constante numérica que aparece en la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$) y también en algunas otras ecuaciones.

Constante de Planck, h, es la constante de proporcionalidad que relaciona la energía de un fotón de luz y su frecuencia. Su valor es $6{,}626 \times 10^{-34}$ J s.

Constante de velocidad, k, es la constante de proporcionalidad en una ecuación de velocidad que relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos.

Constante del producto de solubilidad, K_{sp}, es la constante de equilibrio que describe la formación de una disolución saturada de un compuesto iónico poco soluble. Es el producto de las concentraciones de los iones, elevada cada una de ellas a una potencia adecuada.

Contracción lantánida, se refiere a la disminución de tamaño de los átomos en una serie de elementos al llenarse con electrones una subcapa *f* (una serie de transición interna). Se debe a la poca efectividad con que los electrones *f* apantallan la carga nuclear del átomo.

Coque, es una forma de carbón relativamente pura que se produce por calentamiento del carbón sin contacto con el aire (destilación destructiva).

Cristalización fraccionada (recristalización), es un método de purificación de sustancias por cristalización del sólido puro en una disolución saturada mientras que las impurezas permanecen en disolución.

Cuanto, se refiere a una unidad discreta de energía que es la menor cantidad de energía que puede intercambiar el sistema.

Cúbica centrada en el cuerpo (bcc), es la estructura cristalina en la que la celda unidad tiene unidades estructurales en cada uno de los vértices y una en el centro del cubo.

Cúbica centrada en las caras (fcc), se refiere a la estructura cristalina en la que la celda unidad tiene unidades estructurales en los ocho vértices y en el centro de cada cara de la celda unidad. Procede de la ordenación cúbica compacta de esferas.

Curva de presión de vapor, es la representación de la presión de vapor en función de la temperatura.

Curva de valoración, es un gráfico del pH de la disolución frente al volumen de la disolución valorante. Indica cómo cambia el pH durante la valoración ácido-base y puede utilizarse para establecer características tales como el punto de equivalencia de la valoración.

Dador de protones, es un ácido en la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry.

Densidad, es una propiedad física que se obtiene dividiendo la masa de un material u objeto por su volumen (es decir, la masa por unidad de volumen).

Densidad de carga, ρ, es la carga por unidad de volumen de un catión.

Deposición, es el paso de moléculas del estado gaseoso al estado sólido.

Desnaturalización, se refiere a la pérdida de actividad biológica de una proteína producida por cambios en sus estructuras secundaria y terciaria.

Detergentes, son agentes de limpieza que actúan emulsionando los aceites. La mayor parte de los detergentes sintéticos son sales de los ácidos organosulfónicos, $RSO_3^-Na^+$.

Dextrógiro, significa la capacidad de girar el plano de luz polarizada hacia la *derecha*, designado por (+).

Diagrama de celda, es una representación simbólica de una célula electroquímica que indica las sustancias que participan en la reacción de la celda, los materiales de los electrodos, las concentraciones de las disoluciones, etc.

Diagrama de fases, es una representación gráfica de las condiciones de temperatura y presión en las que existen los sólidos, líquidos y gases (vapores), o bien como fases o estados de la materia únicos, o como dos o más fases en equilibrio.

Diagrama de niveles de energía, es una representación de los estados de energía permitidos para los electrones en los átomos. El diagrama de niveles de energía más sencillo, el del átomo de hidrógeno.

Diagrama de orbitales, es una representación de una configuración electrónica en la que se designan los orbitales más probables y se indica el espín de cada electrón.

Diagrama entálpico, es un diagrama en el que se representan las variaciones de entalpía de un proceso.

Diamagnética, se refiere a una sustancia que tiene todos sus electrones apareados y es ligeramente repelida por un campo magnético.

Diasterómeros, son isómeros ópticamente activos de un compuesto, pero sus estructuras *no* son imágenes especulares (como son los enantiómeros).

Diferencia de electronegatividad, entre dos átomos que están enlazados, es una

magnitud que se utiliza para establecer el grado de polaridad de un enlace.

Difosfato de adenosina (ADP) y trifosfato de adenosina (ATP), son los agentes implicados en la transferencia de energía en el metabolismo. La hidrólisis de ATP produce ADP, el ion HPO_4^{2-}, y liberación de energía.

Difracción, es la dispersión de la luz en sus diferentes componentes como consecuencia de la interferencia que se produce por la reflexión de luz desde una superficie con surcos.

Difusión, se refiere a la dispersión de una sustancia (normalmente un gas o líquido) en una región en la que no está presente originalmente, como resultado de un movimiento molecular al azar.

Dihaluro geminal, es un halógeno añadido a un doble enlace de un alqueno, y los dos átomos de halógeno se unen al mismo carbono.

Dihaluro vecinal, es un halógeno añadido a un doble enlace de un alqueno, en el que los átomos de halógeno se unen a carbonos adyacentes.

Dímero, es una molécula formada por dos unidades fórmula más sencillas, como Al_2Cl_6 que es un dímero de $AlCl_3$.

Dismutación, es una reacción en la que una misma sustancia es oxidada y reducida.

Disolución (*véase* **mezcla homogénea**).

Disolución ideal, tiene $\Delta_{sol}H = 0$ y algunas propiedades (especialmente la presión de vapor), que se predicen a partir de las propiedades de los componentes de la disolución.

Disolución no saturada, es una disolución que contiene menos soluto del que puede disolverse en el disolvente en las condiciones dadas.

Disolución reguladora, disolución que contrarresta un cambio en su pH. Contiene componentes capaces neutralizar pequeñas cantidades añadidas de ácido o de base.

Disolución saturada, es una disolución que contiene la máxima cantidad de soluto normalmente posible a una temperatura dada.

Disolución sobresaturada, es una disolución que contiene más soluto del que se espera normalmente para una disolución saturada. Se suele preparar comenzando con una disolución saturada a una temperatura dada y entonces se cambia esta temperatura a otra para la que aparezca sobresaturación.

Disolución valorante, es la disolución que se añade con una bureta de forma controlada en una reacción de valoración. (*Véase también* **valoración**.)

Disolvente, es un componente de la disolución en el que están disueltos uno o más solutos. Generalmente el disolvente se encuentra en mayor cantidad que los solutos y determina el estado de la materia en el que existe la disolución.

Disolvente aprótico, es un disolvente cuyas moléculas no tienen un átomo de hidrógeno unido a un elemento electronegativo.

Disolvente prótico, es aquel cuyas moléculas tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos, tales como el oxígeno o el nitrógeno.

Dualidad onda-partícula, fue postulada por de Broglie y establece que a veces, las partículas de materia tienen propiedades ondulatorias y viceversa. Se demostró con las imágenes de difracción observadas cuando los electrones inciden sobre un cristal de níquel.

Ebullición, es un proceso en el que se produce la evaporación en toda la masa del líquido. La ebullición se produce cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión barométrica.

Ecuación ajustada, es la que tiene el mismo número de átomos de cada tipo en ambos lados de la ecuación. (*Véase también* **ecuación química**.)

Ecuación de estado, es una expresión matemática que relaciona la cantidad, volumen, temperatura, y presión de una sustancia (normalmente aplicada a gases).

Ecuación de Henderson-Hasselbalch, tiene la forma, $pH = pK_a + \log$ [base conjugada]/[ácido], en la que se utilizan las concentraciones estequiométricas del ácido débil y su base conjugada en lugar de las concentraciones de equilibrio. Su validez es limitada.

Ecuación de Nernst, ecuación utilizada para relacionar E_{cel}, $E°_{cel}$ y las actividades de los reactivos y productos de la reacción en una célula.

Ecuación de Schrödinger, ecuación que describe el electrón del átomo de hidrógeno como una onda de materia. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger se denominan funciones de onda.

Ecuación de Van der Waals, es una ecuación de estado para gases no ideales. Incluye términos de corrección para tener en cuenta las fuerzas intermoleculares atractivas y el volumen ocupado por las moléculas del gas en sí mismas.

Ecuación de velocidad, de una reacción es la ecuación que relaciona la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos. Tiene la forma: velocidad $= k[A]^m[B]^{n\cdots}$.

Ecuación del gas ideal, relaciona la presión, volumen, temperatura y número de moles del gas ideal (n) mediante la expresión $PV = nRT$.

Ecuación general de los gases, es una expresión basada en la ecuación de los gases ideales y se escribe en la forma $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$.

Ecuación integrada de velocidad, se obtiene a partir de una ecuación de velocidad por integración. Relaciona la concentración de un reactivo (o producto) con el tiempo transcurrido desde el comienzo de la reacción. La ecuación tiene diferentes formas que dependen del orden de reacción.

Ecuación iónica neta, es una ecuación para una reacción entre iones en disolución en la que se han eliminado los iones que no participan (iones espectadores). La ecuación debe tener ajustados los átomos y la carga eléctrica neta.

Ecuación nuclear, ecuación que representa los cambios que tienen lugar durante un proceso nuclear. El núcleo que se bombardea y la partícula utilizada para ello aparecen en el lado izquierdo de la ecuación y el núcleo producto y la partícula expulsada en el lado derecho.

Ecuación química, es una representación simbólica de una reacción química. Se utilizan símbolos y fórmulas para representar los reactivos y productos, y los coeficientes estequiométricos se utilizan para ajustar la ecuación. (*Véase también* **ecuación ajustada**.)

Efecto de quelación, se refiere a la estabilidad especial que consigue un ion complejo cuando se encuentran presentes ligandos polidentados.

Efecto del ion común, describe el efecto que ocasiona una sustancia sobre un equilibrio proporcionando iones que pueden participar en dicho equilibrio.

Efecto del par inerte, se refiere a los efectos que produce la presencia de un par de electrones en un orbital *s* de las capas de valencia sobre las propiedades de los átomos de determinados elementos de post-transición.

Efecto fotoeléctrico, es la emisión de electrones resultante al hacer incidir sobre la superficie de determinados materiales radiación electromagnética de frecuencia adecuada.

Efecto inductivo, se refiere al desplazamiento de densidad electrónica de un átomo a otro a través de la cadena de enlaces σ que los conecta.

Efecto salino, es un efecto causado por los iones que son *distintos* de los implicados directamente en un equilibrio en disolución. El efecto salino se conoce también como el efecto de los iones distintos o «no comunes».

Efusión, es el escape de un gas a través de un orificio pequeño en el recipiente que lo contiene.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH), es un electrodo en el que se establece un equilibrio entre H_3O^+ ($a = 1$) y H_2(g, 1 bar) sobre una superficie inerte (Pt). Al electrodo estándar de hidrógeno se le asigna *arbitrariamente* un potencial de electrodo de exactamente 0 V.

Electrodo, es una superficie metálica en la que se establece un equilibrio de oxidación-reducción entre el metal y las sustancias en disolución.

Electrófilo, es una especie con una región de carga positiva (centro electrofílico) que atrae electrones. Reacciona con una especie

nucleofílica formando un enlace en el que los electrones enlazantes proceden de su compañero de reacción.

Electrólisis, es la descomposición de una sustancia, en estado fundido o en disolución electrolítica, por medio de una corriente eléctrica.

Electrolito, es una sustancia que genera iones al disolverse en agua.

Electrolito débil, es una sustancia que está solo parcialmente disociada en disolución, según una reacción reversible.

Electrolito fuerte, es una sustancia que está completamente disociada en disolución.

Electronegatividad (EN), es una medida de la capacidad de un átomo enlazado para atraer electrones; los metales tienen electronegatividades bajas y los no metales electronegatividades altas.

Electrones, son partículas que llevan la unidad fundamental de carga eléctrica negativa y se encuentran fuera de los núcleos de todos los átomos.

Electrones de valencia, son los electrones de la capa electrónica con el número cuántico principal más alto, es decir, los electrones de la capa externa.

Elemento, es una sustancia formada por un único tipo de átomos. No puede romperse en sustancias más sencillas por reacciones químicas.

Elementos de grupos principales, son los elementos en los que se llenan mediante el método *aufbau* las subcapas *s* o *p*. También se les denomina elementos de los bloques *s* y *p*. Se encuentran en los grupos 1, 2 y 13-18 de la tabla periódica (grupos A).

Elementos de transición o **metales de transición,** son los elementos cuyos átomos se caracterizan por el llenado de una subcapa *d* o *f* de una capa electrónica *interna*. Si la subcapa que se llena es la *f*, los elementos se denominan a veces elementos de transición interna.

Elementos representativos (*véase* **elementos de los grupos principales**).

Empaquetamiento compacto cúbico, es una de las dos formas en las que pueden empaquetarse las esferas para minimizar la cantidad de espacio libre o los huecos entre ellas.

Empaquetamiento hexagonal compacto, es una de las dos formas en las que pueden empaquetarse las esferas para minimizar la cantidad de espacio libre o huecos entre ellas. La estructura cristalina basada en este tipo de empaquetamiento se denomina **hcp**.

Enantiómeros (isómeros ópticos), son moléculas cuyas estructuras son imágenes especulares no superponibles. Las moléculas son ópticamente activas, es decir, capaces de girar el plano de luz polarizada.

Endotérmico, se refiere a un proceso que va acompañado de un descenso de la temperatura en un sistema aislado, o de absorción de calor, si el sistema interacciona con los alrededores.

Energía, es la capacidad de realizar trabajo. (*Véase también* **trabajo**.)

Energía cinética, es la energía de movimiento. La energía cinética de un objeto de masa *m* y velocidad *u* es E.C. = $\frac{1}{2}mu^2$.

Energía de activación, es la energía cinética total mínima que deben tener las moléculas en sus colisiones para que se produzca una reacción química.

Energía de apareamiento, es la energía necesaria para situar a un electrón en un orbital que ya está ocupado por otro electrón.

Energía de disociación de enlace, *D*, es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces covalentes en una especie gaseosa, expresada normalmente en kJ/mol. (*Véase también* **energía media de enlace**.)

Energía de ionización, I_1, primera energía de ionización, es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo de un átomo en estado *gaseoso*. La segunda energía de ionización, I_2, es la energía necesaria para arrancar un electrón de un ion unipositivo gaseoso, y así sucesivamente.

Energía del punto cero, es la energía más baja posible de un sistema mecanocuántico, como la energía de la «partícula en la caja» para $n = 1$ (Sección 9.6).

Energía Gibbs de formación estándar, $\Delta_f G°$, es la variación de energía Gibbs estándar asociada a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en sus formas más estables a 1 bar de presión.

Energía Gibbs, *G*, es una función termodinámica diseñada para obtener un criterio de cambio espontáneo. Se define mediante la ecuación $G = H - TS$.

Energía interna, *U*, de un sistema, es la energía total atribuida a las partículas de materia y sus interacciones en un sistema.

Energía media de enlace, es la media de las energías de disociación de enlace para una serie de diferentes especies que contienen un determinado enlace covalente. (*Véase también* **energía de disociación de enlace**.)

Energía potencial, es la energía debida a la posición u ordenamiento espacial. Es la energía asociada con las fuerzas de atracción y repulsión entre objetos.

Energía química, es la energía asociada a los enlaces químicos y a las fuerzas intermoleculares.

Energía reticular, es la cantidad de energía liberada al formarse un mol de sólido iónico cristalino a partir de los iones gaseosos separados.

Energía térmica, es la energía asociada al movimiento de las moléculas al azar.

Energía torsional, es la diferencia de energía entre las formas eclipsada y alternada del etano.

Enlace covalente, se forma cuando se comparten electrones entre un par de átomos. En la teoría del enlace de valencia, el enlace covalente se describe como la compartición de un par de electrones en la región en la que solapan los orbitales atómicos.

Enlace covalente coordinado, es un enlace donde los electrones compartidos entre dos átomos pertenecen solamente a uno de ellos. Como resultado, los átomos enlazados presentan cargas formales.

Enlace covalente doble, indica un enlace en el que se comparten *dos pares* de electrones entre los átomos enlazados. El enlace se representa por un signo de doble trazo (═).

Enlace covalente múltiple, es un enlace en el que los átomos enlazados comparten más de dos electrones.

Enlace covalente polar, es un enlace en el que hay una separación entre los centros de las cargas positiva y negativa del enlace.

Enlace covalente simple, es el enlace resultante de la compartición entre los átomos enlazados de *un par* de electrones. Se representa mediante un guión (—).

Enlace covalente triple, enlace en el que los átomos enlazados comparten *tres pares* de electrones. Se representa mediante un símbolo con tres guiones (≡).

Enlace de hidrógeno, es una fuerza de atracción intermolecular en la que un átomo de H unido por enlace covalente con un átomo es atraído simultáneamente por otro átomo de carácter no metálico de la misma o de otra molécula cercana.

Enlace iónico, se produce por la transferencia de electrones entre átomos de un metal y un no metal. Se forman iones positivos y negativos que se mantienen juntos por atracciones electrostáticas.

Enlace π, es un enlace que resulta de un solapamiento lateral de los orbitales *p*, produciéndose una densidad de carga electrónica alta por encima y por debajo de la línea que une los átomos enlazados.

Enlace peptídico, enlace formado al eliminarse una molécula de agua entre dos moléculas de aminoácido. El átomo de H procede del grupo $—NH_2$ de un aminoácido y el grupo —OH del grupo —COOH del otro aminoácido.

Enlace σ, es el enlace resultante del solapamiento frontal de orbitales atómicos simples o híbridos, a lo largo de la línea que une los núcleos de los átomos enlazados.

Entalpía (calor) de formación (*véase* **entalpía de formación estándar**).

Entalpía de formación estándar, $\Delta_f H°$, de una sustancia es la variación de entalpía que tiene lugar cuando se forma 1 mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de referencia. Las formas de referencia de los elementos son las formas más estables de los elementos a 1 bar de presión y una temperatura dada.

Entalpía de reacción estándar, $\Delta H°$, es la variación de entalpía de una reacción en la que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar.

Entalpía, *H*, es una función termodinámica utilizada para describir procesos a presión constante: $H = U + PV$, y a presión constante, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

Entropía molar estándar, es la entropía absoluta evaluada para un mol de sustancia en su estado estándar a una temperatura determinada.

Entropía, *S*, es una propiedad termodinámica relacionada con el número de niveles de energía entre los que se distribuye la energía de un sistema. Cuanto mayor es el número de niveles de energía para una energía total dada, mayor es la entropía.

Enzima, es una proteína de masa molar elevada que cataliza reacciones biológicas.

Equilibrio, se refiere a la situación en la que los procesos directo e inverso tienen lugar a la misma velocidad y no se produce cambio neto. Por ejemplo, las cantidades de reactivos y productos en una reacción reversible permanecen constantes con el tiempo.

Error accidental, es un error cometido por la persona que lleva a cabo una medida o utiliza una técnica experimental, como el error al hacer una lectura de temperatura en un termómetro.

Error sistemático, es un error que aparece de forma recurrente en una serie de medidas porque hay un error inherente en el sistema de medida (por ejemplo, debido a un instrumento de medida mal calibrado.)

Espectro de líneas, se produce por la emisión de luz producida por los átomos o iones excitados. El espectro contiene líneas a longitudes de onda discretas que aparecen por la transición de un electrón de un nivel a otro.

Espectrómetro de masas, es un dispositivo utilizado para separar y medir las cantidades y masas de los distintos iones que forman parte de un haz de iones gaseosos de carga positiva.

Espectros atómicos (de líneas), se producen por la dispersión de luz emitida por átomos gaseosos en estados excitados. En un espectro de líneas solo está presentes un conjunto discreto de longitudes de onda (que se ven como líneas de colores).

Espín del electrón, es una característica de los electrones que da lugar a las propiedades magnéticas de los átomos. Las dos posibilidades del espín son $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

Esqueleto estructural, es una disposición de los átomos en una estructura de Lewis que se corresponde con la disposición real encontrada experimentalmente.

Estado de transición, en una reacción química es un estado intermedio entre los reactivos y los productos. (*Véase también* **complejo activado** y **perfil de la reacción**.)

Estado estándar, de una sustancia se refiere a la sustancia que se encuentra a 1 bar de presión y una temperatura dada. Para un gas es el estado hipotético del gas puro comportándose como gas ideal a 1 bar de presión y una temperatura dada.

Estado excitado, de un átomo, se refiere a un átomo con uno o más electrones en un nivel de energía más alto que el estado fundamental. (*Véase también* **estado fundamental**.)

Estado fundamental, es el estado de energía más bajo para los electrones en un átomo o molécula.

Estados de oxidación, se refiere al número de electrones que un átomo pierde, gana o comparte al combinarse con otros átomos para formar moléculas o iones poliatómicos.

Estalactitas y estalagmitas, son formaciones de caliza ($CaCO_3$) en cuevas de este mineral, producidas por la descomposición lenta de $Ca(HCO_3)_2$.

Estandarización de una disolución, es la determinación de la concentración exacta de la disolución, generalmente por medio de una valoración.

Estequiometría, se refiere a las medidas y relaciones cuantitativas entre las sustancias y las mezclas de interés en química.

Éster, es el producto formado por la eliminación de H_2O entre una molécula de ácido y otra de alcohol. Los ésteres tienen la fórmula general $R—\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—O—R'$.

Estereocentro, es un átomo de carbono asimétrico.

Estereoisómeros, son isómeros en los que el número y tipos de átomos y enlaces en las moléculas coinciden, pero algunos átomos se orientan de forma distinta en el espacio. La isomería *cis-trans* es un tipo de estereoisomería y la isomería óptica es otro tipo.

Estructura cuaternaria, es la estructura de mayor orden que se encuentra en algunas proteínas. Describe cómo pueden unirse entre sí cadenas de polipétidos separadas, formándose una estructura mayor y más compleja.

Estructura de Lewis, es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o compartición de electrones en un enlace químico.

Estructura primaria, es la secuencia de aminoácidos en las cadenas de polipéptidos que constituyen una proteína.

Estructura secundaria, de una proteína es la estructura o forma de la cadena del polipétido, por ejemplo, la estructura helicoidal.

Estructura terciaria, de una proteína es la estructura tridimensional, por ejemplo, los plegamientos y vueltas de las cadenas.

Etapa determinante de la velocidad, en un mecanismo de reacción es un proceso elemental que es esencial para establecer la velocidad de la reacción global, generalmente porque es la etapa más lenta del mecanismo.

Éter, compuesto orgánico de fórmula general es R—O—R′.

Eutrofización, es el deterioro de un agua dulce causada por nutrientes, como nitratos y fosfatos, que estimulan el crecimiento de algas, la disminución del oxígeno y la muerte de los peces.

Evaporación, es un proceso físico de un líquido que pasa a vapor. (*Véase también* **vaporización**.)

Exactitud, es la «proximidad» entre el valor medido y el valor verdadero o aceptado de una magnitud.

Exotérmico, se refiere a un proceso que produce un aumento de la temperatura en un sistema aislado, o un desprendimiento de calor en un sistema que interacciona con los alrededores.

Expresión de la constante de equilibrio, describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en equilibrio.

Factor estequiométrico, es un factor de conversión que relaciona las cantidades en moles de dos especies que intervienen en una reacción química (por ejemplo, un reactivo con un producto, un reactivo con otro reactivo, etc.). Los valores numéricos utilizados para formular el factor son los coeficientes estequiométricos.

Fahrenheit, se refiere a la escala de temperatura basada en el valor de 32 °F para el punto de fusión del hielo y 212 °F para el punto de ebullición del agua.

Familia, de elementos, es un grupo numerado de la tabla periódica que a veces lleva un nombre característico. Por ejemplo, el grupo 17 es la familia de los halógenos.

fcc (*Véase* **cúbica centrada en las caras**).

Fenol, hidrocarburo aromático con el grupo funcional —OH.

Ferromagnetismo, es una propiedad que permite a ciertos materiales (en especial Fe, Co, y Ni) convertirse en imanes permanentes. Los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinean en dominios. En presencia de un campo magnético, estos dominios se orientan produciendo un momento magnético permanente.

Fisión (*Véase* **fisión nuclear**).

Fisión nuclear, es un proceso de desintegración radiactiva en el que un núcleo pesado se escinde en dos núcleos más ligeros y varios neutrones, liberándose energía.

Fórmula desarrollada, de un compuesto es una fórmula en la que se indica los átomos de la molécula que están unidos entre sí, y el tipo de enlace, simple, doble o triple, que hay entre ellos.

Fórmula empírica, es la fórmula química más sencilla que puede escribirse para un compuesto, es decir, que tiene los subíndices enteros más pequeños posibles.

Fórmula molecular, fórmula que indica los números de átomos distintos presentes en una molécula. La fórmula molecular coincide a veces con la fórmula empírica; otras veces es un múltiplo entero de esta fómula.

Fórmula química, representa los números relativos de los átomos de cada tipo en una sustancia mediante símbolos y subíndices numéricos.

Fórmula semidesarrollada, es una representación simplificada de una fórmula estructural.

Fórmulas de líneas y ángulos, son representaciones abreviadas de moléculas orgánicas en las que se representan los enlaces por líneas, pero solo se escriben los símbolos químicos distintos del carbono e hidrógeno.

Fotón, es una «partícula» de luz. La energía de un haz de luz está concentrada en estos fotones.

Fracción molar, de una mezcla es la fracción de moléculas de la mezcla que son de un determinado tipo. Es la cantidad en moles de un componente dividida por la cantidad total de todas las sustancias de la mezcla.

Frecuencia, de un movimiento ondulatorio, es el número de crestas o valles de una onda que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo. Se expresa en unidades de tiempo^{-1} (por ejemplo, s^{-1}, llamado también hercio, Hz).

Fuerza electromotriz (fem), es la diferencia de potencial entre dos electrodos en una celda voltaica, expresada en voltios.

Fuerzas de adhesión, son fuerzas intermoleculares entre moléculas diferentes, como las de un líquido y una superficie con la que está en contacto.

Fuerzas de cohesión, son fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes, como las que hay dentro de una gota de líquido.

Fuerzas de dispersión (de London), son fuerzas intermoleculares asociadas con dipolos instantáneos e inducidos.

Fuerzas de London (*Véase* **fuerzas de dispersión***).*

Fuerzas de Van der Waals, es un término utilizado para describir de forma conjunta las fuerzas intermoleculares de London y las interacciones entre los dipolos permanentes.

Función de estado, es una propiedad que posee un único valor cuando se define el estado o situación presente de un sistema. Este valor es *independiente* de la forma de alcanzar el estado.

Función de ondas angular, $Y(\theta, \phi)$, es la parte de una función de ondas que depende de los ángulos θ y ϕ cuando la ecuación de ondas de Schrödinger se expresa en coordenadas polares esféricas. (*Véase también* **función de ondas radial**.)

Función de ondas radial, $R(r)$, es la parte de la función de ondas que depende solo de la distancia r cuando se utiliza la ecuación de ondas de Schrödinger en coordenadas esféricas. (*Véase también* **función de ondas angular**.)

Fusión (*véase* **fusión nuclear**).

Fusión, es la transición de sólido a líquido y tiene lugar en el **punto de fusión**. El punto de fusión y el punto de solidificación de una sustancia son idénticos.

Fusión nuclear, combinación de núcleos atómicos pequeños en núcleos mayores, y parte de la masa se transforma en energía.

Fusión por zonas, es un proceso de purificación en el que una barra de material se somete a ciclos sucesivos de fusiones y solidificaciones. Las impurezas, a medida que se mueve la zona fundida, se van desplazando hacia el extremo de la barra que finalmente se corta.

Gas, es un estado de la materia en el que los átomos o las moléculas generalmente están mucho más separados que en los líquidos y sólidos. Un gas adopta la forma del recipiente que lo contiene y se expande hasta llenarlo, de modo que no tiene ni forma ni volumen definido.

Gas de agua, es una mezla de $CO(g)$ y $H_2(g)$, junto con alguna cantidad de los gases incombustibles: $CO_2(g)$ y $N_2(g)$, producida al hacer pasar vapor de agua $[H_2O(g)]$ sobre coque caliente.

Gas de síntesis, es una mezcla de $CO(g)$ y $H_2(g)$, que se suele preparar a partir de carbón o gas natural y que se utiliza como combustible o como material de partida en síntesis orgánica.

Gas ideal (perfecto), es un gas cuyo comportamiento puede predecirse por la ecuación de los gases ideales.

Gas perfecto, es un gas que cuyo comportamiento puede ser predicho por la ecuación del gas ideal. También se usa para describir un gas cuyas moléculas son «masas puntuales» que no interaccionan entre sí. (*Véase también* **gas ideal**.)

Gases nobles, son los elementos cuyos átomos tienen en su capa electrónica de número cuántico principal más alto la configuración electrónica ns^2np^6. (El gas noble helio tiene la configuración $1s^2$).

Gauche, conformación en la que los grupos metilo se encuentran a la izquierda y a la derecha, uno con respecto al otro.

Geometría de grupo de electrones, se refiere a la distribución geométrica en torno a un átomo central, de los pares de electrones en su capa de valencia.

Geometría molecular, se refiere a la forma geométrica de una molécula o ion poliatómico. En las especies en que todos los pares de electrones son pares enlazantes, la geometría molecular coincide con la geometría de grupos de electrones. En otros casos las dos propiedades están relacionadas pero no son iguales.

Grado de disociación, se refiere a la extensión en que se disocia un ácido débil o una base débil. El grado de disociación aumenta cuando la disolución del electrolito débil se diluye. (*Véase también* **porcentaje de disociación**).

Grado de insaturación, es igual al número total de enlaces π y anillos en una molécula.

Grasas, son triglicéridos en los que predominan los componentes ácidos grasos saturados.

Grupo, es una columna vertical de elementos en la tabla periódica. Los miembros de un grupo tienen propiedades semejantes.

Grupo acilo, es el grupo $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$. Si $R = H$, se denomina grupo **formilo**; $R = CH_3$, **acetilo;** y $R = C_6H_5$, **benzoílo**.

Grupo bencilo, es un grupo metilo con un átomo de hidrógeno reemplazado por un grupo fenilo.

Grupo carbonilo, se encuentra en los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos $>C{=}O$.

Grupo carboxilo, es el grupo $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$.

Grupo fenilo, es un anillo bencénico en el que se ha eliminado un átomo de H: $-C_6H_5$.

Grupo funcional, es un átomo o grupo de átomos unido a un residuo hidrocarbonado, R. El grupo funcional con frecuencia confiere propiedades especiales a una molécula orgánica.

Grupo saliente, es el grupo expulsado de una molécula electrófila en el ataque de un nucleófilo.

Halógenos, (grupo 17) son los no metales más reactivos, con la configuración electrónica ns^2np^5 en la capa electrónica correspondiente al número cuántico principal más alto.

hcp (*véase* **empaquetamiento hexagonal compacto**).

Hercio (Hz), es la unidad SI de frecuencia, igual a s^{-1}.

Heterocíclicos, se refiere a compuestos basados en estructuras hidrocarbonadas de anillo en las que uno o más átomos de carbono, son sustituidos por átomos como N, O, o S.

Hibridación, se refiere a la combinación de orbitales atómicos puros para generar orbitales híbridos en el método de enlace de valencia para la descripción del enlace covalente.

Hidrato, es un compuesto en el que un número determinado de moléculas de agua se encuentra asociado con cada unidad fórmula, como en el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Hidrocarburo, es un compuesto que contiene los dos elementos carbono e hidrógeno. Los átomos de C se ordenan en cadenas lineales o ramificadas o en estructuras de anillo.

Hidrato de carbono, es un polihidroxialdehído, una polihidroxicetona, un derivado de estos o una sustancia que los produce por hidrólisis. Los hidratos de carbono pueden considerarse como «hidratos» de carbono en el sentido de que sus fórmulas generales son $C_x(H_2O)_y$.

Hidrocarburo no saturado, es un hidrocarburo cuyas moléculas contienen uno o más enlaces múltiples carbono-carbono.

Hidrocarburo saturado, es un hidrocarburo cuyas moléculas tienen solamente enlaces simples entre los átomos de carbono.

Hidrogenación, es una reacción en la que los átomos de H se adicionan a enlaces múltiples entre átomos de carbono, convirtiendo los enlaces dobles carbono-carbono en enlaces sencillos y los enlaces triples carbono-carbono en enlaces dobles o sencillos. Por ejemplo, es una reacción que convierte un ácido graso no saturado en saturado.

Hidrólisis, es un nombre especial que se da a las reacciones ácido-base en las que los iones actúan como ácidos o como bases. Como resultado de la hidrólisis, muchas disoluciones de sales no tienen pH neutro, es decir, $pH \neq 7$.

Hidrometalurgia, se refiere a procedimientos metalúrgicos donde se utilizan el agua y las disoluciones acuosas para extraer metales de sus minerales. En la primera etapa, **lixiviación**, se obtiene el metal de interés en forma soluble en disolución acuosa. Otras etapas incluyen la purificación de la disolución resultante de la lixiviación y el depósito del metal a partir de la disolución.

Hidroxilo, es el grupo —OH y se encuentra normalmente unido a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada (un alcohol) o a una estructura de anillo (un fenol).

Hidruros, son compuestos de hidrógeno, normalmente divididos en las categorías de covalentes (por ejemplo, H_2O y HCl), iónicos (por ejemplo, LiH y CaH_2), y metálicos (la mayor parte compuestos no estequiométricos de los metales de transición).

Hipótesis, es una propuesta de explicación provisional para una serie de observaciones o una ley natural.

Indicador, es una sustancia que cambia de color en el punto de equivalencia de una valoración.

Indicador ácido-base, es una sustancia utilizada para medir el pH de una disolución o para indicar el punto de equivalencia en una valoración ácido-base. El indicador toma un color cuando se encuentra en su forma de ácido débil no disociado y otro color diferente en su forma aniónica.

Intercambio iónico, es un proceso en el que los iones, que se encuentran en la superficie de un material intercambiador de iones, son sustituidos por otros iones en disolución. Por ejemplo, el Na^+ puede intercambiarse por el Ca^{2+} y el Mg^{2+}, o el OH^- puede intercambiarse por SO_4^{2-}.

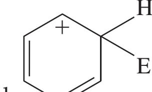
Intermedio, es el producto de una reacción que se consume en la siguiente reacción en un proceso que tiene lugar en varias etapas.

Intermedio de reacción, es una especie formada en una reacción elemental de un mecanismo de reacción que se consume en una reacción elemental posterior. En consecuencia, la especie no aparece en la ecuación para la reacción global.

Intervalo de regulación, es el intervalo de valores de pH en el que una disolución reguladora puede mantener un pH razonablemente constante.

Ion, es una especie con carga que consta de un único átomo o de un grupo de átomos. Se forma cuando un átomo neutro o un grupo de átomos unidos por enlace covalente gana o pierde electrones.

Ion arenio, es un catión con fórmula estructural:



. Un ion arenio se forma cuando un electrófilo (E^+) acepta un par de electrones del sistema π del anillo bencénico.

Ion complejo, es un complejo con una carga eléctrica neta.

Ion halonio, átomo halógeno unido (puentes) a dos átomos de carbono que están unidos entre sí: . El átomo halógeno tiene un octeto completo (dos pares enlazantes y dos solitarios) y carga formal 1^+. Si el átomo halógeno es cloro o bromo, el ion se llama cloronio o bromonio.

Ion hidronio, H_3O^+, es la forma en la que se encuentran los protones en disolución acuosa. Los términos «ion hidrógeno» e «ion hidronio» se utilizan con frecuencia como sinónimos.

Ion peróxido, ion de estructura $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^{2-}$.

Ion poliatómico, es una combinación de dos o más átomos unidos por enlace covalente que existe como ion.

Ion polihaluro, es un anión poliatómico formado por dos o más átomos de halógeno unidos por enlace covalente, por ejemplo, I_3^-.

Ion superóxido, es un ion con estructura $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^-$.

Iones espectadores, son las especies iónicas que están presentes en una mezcla de reacción pero no toman parte en la reacción. No se suelen incluir en una ecuación química.

Ionización porcentual, de un ácido débil o una base débil es el porcentaje de moléculas que están disociadas en disolución acuosa.

Isoelectrónicas, se refiere a las especies que tienen el mismo número de electrones (generalmente la misma configuración). Na^+ y Ne son isolectrónicos y también lo son CO y N_2.

Isomería cis-trans, es un tipo de estereoisomería.

Isomería geométrica, en los compuestos orgánicos, se refiere a la existencia de estructuras no equivalentes (*cis* y *trans*) que difieren en las posiciones de los grupos sustituyentes con respecto a un doble enlace. En los complejos, las estructuras no equivalentes se basan en las posiciones en las que los ligandos se unen al centro metálico.

Isomería óptica, es la isomería causada por la presencia de un átomo quiral en una estructura y conlleva la existencia de una pareja de isómeros ópticos que solo difieren en el sentido de la rotación del plano de luz polarizada. (*Véase también* **enantiómeros**.)

Isómero meta (*m*-), isómero que tiene dos sustituyentes en un anillo bencénico separados por un átomo de C.

Isómero orto (*o*-), isómero que tiene dos sustituyentes unidos a átomos de C adyacentes de un anillo bencénico.

Isómero para (*p*-), isómero que tiene dos sustituyentes situados en posiciones opuestas de un anillo bencénico.

Isómeros, son dos o más compuestos que tienen la misma fórmula pero diferentes estructuras y, por lo tanto, propiedades también diferentes.

Isómeros constitucionales, tienen diferentes enlaces y por tanto, diferentes esqueletos estructurales.

Isómeros de posición, isómeros que se diferencian en la posición de la cadena o anillo del hidrocarburo a la que están unidos uno o más grupos funcionales.

Isómeros estructurales, son isómeros con el mismo número y tipos de átomos, pero con distintas fórmulas desarrolladas.

Isómeros ópticos, también llamados enantiómeros (imágenes especulares no superponibles) son isómeros que solo difieren en el sentido de la rotación del plano de luz polarizada.

Isótopos, de un elemento son átomos con diferente número de neutrones en sus núcleos. Es decir, los isótopos de un elemento tienen los mismos números atómicos pero números másicos diferentes.

IUPAC (o IUC), se refiere a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Jabones, son las sales de los ácidos grasos, como, por ejemplo, $RCOO^-Na^+$, donde el grupo R es una cadena hidrocarbonada que contiene de 3 a 21 átomos de C. Los jabones de sodio y potasio son los jabones que suelen utilizarse como agentes de limpieza.

K_c es la relación que existe entre las *concentraciones* de reactivos y productos de una reacción reversible en equilibrio. Las concentraciones se expresan como molaridades.

kilopascal (kPa), es una unidad de presión equivalente a 1000 pascales (Pa) o 1000 N/m^2. La atmósfera estándar de presión equivale a 101 325 kPa.

K_p, constante de equilibrio de presiones parciales, es la relación que existe entre las presiones parciales de reactivos y productos gaseosos de una reacción reversible en equilibrio. Las presiones parciales se expresan en bar.

Lantánidos, son los elementos ($Z = 58 - 71$) caracterizados por átomos con una subcapa 4*f* parcialmente llena. Como el lantano se parece a ellos, este elemento, La ($Z = 57$), se considera generalmente parte de la serie.

Levógiro, significa capaz de hacer rotar hacia la *izquierda* el plano de la luz polarizada, se designa como (–).

Ley de Avogadro (hipótesis), establece que a temperatura y presión constante, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de gas, y que volúmenes iguales de diferentes gases, comparados en condiciones idénticas de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas.

Ley de Boyle, establece que el volumen de una determinada cantidad de gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión del gas.

Ley de Charles, establece que el volumen de una determinada cantidad de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura Kelvin (absoluta).

Ley de conservación de la energía, establece que la energía ni se crea ni se destruye en los procesos ordinarios.

Ley de conservación de la masa, establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos que intervienen en la reacción.

Ley de Dalton de las presiones parciales, establece que en una mezcla de gases la presión total es la suma de las presiones parciales de los gases presentes. (*Véase también* **presión parcial**.)

Ley de desintegración radiactiva, establece que la velocidad de decomposición de un material radiactivo, la actividad *A*, es directamente proporcional al número de átomos presentes.

Ley de Graham, establece que las velocidades de efusión o difusión de dos gases diferentes son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de sus masas molares.

Ley de Henry, relaciona la solubilidad de un gas con la presión ejercida por el gas sobre una disolución del soluto gaseoso. La solubilidad es directamente proporcional a la presión del gas sobre la disolución.

Ley de Hess, establece que la variación de entalpía para un proceso global o neto es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales del proceso.

Ley de las proporciones definidas, establece que todas las muestras de un compuesto tienen la misma composición, es decir, las mismas proporciones de las masas de los elementos constituyentes.

Ley de las proporciones múltiples, establece que si dos elementos forman más de un compuesto, las masas de uno de los elementos que se combinan con una masa fija del segundo en compuestos distintos, están en razón de números enteros pequeños.

Ley de los volúmenes de combinación, propuesta por Gay-Lussac, establece que, si se comparan en las mismas condiciones de presión y temperatura los volúmenes de los *gases* que intervienen en una reacción, se obtienen relaciones de números enteros pequeños.

Ley de Raoult, establece que la presión de vapor de un componente de una disolución es igual al producto de la presión de vapor del líquido puro y su fracción molar en la disolución: $P_A = x_A P^o_A$.

Ley natural, es una proposición concisa, a veces en forma de expresión matemática, que resume observaciones acerca de determinados fenómenos de la naturaleza.

Ley periódica, se refiere a la recurrencia periódica de algunas propiedades físicas y químicas cuando se consideran los elementos en orden creciente de su números atómicos.

Ligando monodentado, es un ligando que es capaz de unirse a un centro metálico en un complejo en una sola posición y utilizando un único par de electrones solitarios.

Ligando multidentado, es un ligando capaz de donar más de un par de electrones al centro metálico de un complejo, procedentes de átomos distintos del ligando y destinados a posiciones diferentes en la estructura geométrica.

Ligandos, son los grupos que están coordinados (enlazados) con el átomo central de un complejo.

Lípidos, son un tipo de sustancias naturales como las grasas y los aceites que tienen la propiedad de ser solubles en disolventes poco polares [tales como $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6 y $(C_2H_5)_2O$].

Líquido, es una forma o estado de la materia en la que los átomos o moléculas están próximos entre sí (aunque generalmente menos próximos que en un sólido). Un líquido ocupa un volumen definido, pero tiene la capacidad de fluir y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

Longitud de enlace (distancia de enlace), es la distancia entre los centros de dos átomos unidos por un enlace covalente.

Longitud de onda, es la distancia entre los máximos y mínimos sucesivos de un movimiento ondulatorio.

Manómetro, es un dispositivo utilizado para medir la presión de un gas, generalmente por comparación de la presión del gas con la presión barométrica.

Mapa de potencial electrostático, representación de la distribución de carga electrónica en una molécula. Se suele utilizar el color rojo para las zonas con mayor carga negativa y el azul para las de mayor carga positiva.

Masa, describe la cantidad de materia en un objeto.

Masa atómica (peso), de un elemento es la media ponderada de las masas isotópicas de acuerdo con las abundancias naturales de los isótopos del elemento. La masa atómica se expresa con relación al valor de exactamente 12 u para un átomo de carbono-12.

Masa fórmula, es la masa de una unidad fórmula de un compuesto, relativa a la masa de exactamente 12 u para el carbono-12.

Masa isotópica (*Véase* **masa nuclídica**).

Masa molar, *M*, es la masa de un mol de átomos, unidades fórmula o moléculas de una sustancia.

Masa molecular, es la masa de una molécula relativa a la masa de exactamente 12 u para el carbono-12.

Materia, es todo lo que ocupa espacio, tiene la propiedad denominada masa y muestra inercia.

Mecánica ondulatoria, es una formulación de la teoría cuántica basada en los conceptos de la dualidad onda-partícula, el principio de incertidumbre de Heisenberg y el tratamiento de los electrones como una onda de materia. Las soluciones matemáticas de las ecuaciones de mecánica ondulatoria se denominan **funciones de ondas** (ψ).

Mecanismo de reacción, es un conjunto de etapas o procesos elementales que se proponen para una reacción química. El mecanismo debe ser consistente con la estequiometría y la ecuación de velocidad de la reacción global.

Metabolismo, es el conjunto de reacciones químicas que se producen en los seres vivos.

Metal, es un elemento cuyos átomos tienen pocos electrones en la capa electrónica más externa. Se pueden arrancar uno o más electrones de un átomo metálico sin demasiada dificultad, obteniéndose un ion positivo (catión). Los metales son generalmente maleables y dúctiles, de aspecto lustroso, y son capaces de conducir el calor y la electricidad.

Metales alcalinos, es el nombre de la familia de los elementos del grupo 1 de la tabla periódica.

Metales alcalinotérreos, es el nombre de la familia de los elementos del grupo 2 de la tabla periódica.

Metaloide, es un elemento que puede mostrar propiedades de metal y de no metal bajo condiciones adecuadas.

Metalurgia extractiva, se refiere al proceso de extracción de un metal a partir de sus minerales. Generalmente se produce en cuatro etapas. La **concentración**, separa el mineral de la ganga (mineral de desecho). La **tostación** convierte el mineral en el óxido del metal. La **reducción** (normalmente con carbón) convierte el óxido en el metal. El **afino** o purificación elimina las impurezas del metal.

Método *aufbau*, es un método para escribir las configuraciones electrónicas. Cada elemento se diferencia del que le precede en el orbital, al que se asigna un electrón adicional.

Método científico, es la secuencia general de actividades: observación, experimentación y formulación de hipótesis, leyes y teorías, que conducen al avance del conocimiento científico.

Método de enlace de valencia, método que considera el enlace covalente en función del solapamiento de los orbitales atómicos puros o híbridos. Las probabilidades electrónicas (o densidades de carga electrónicas) se concentran en la región del solapamiento.

Mezcla, es cualquier muestra de materia que no es pura, es decir, que no es un elemento o compuesto. Al contrario que para una sustancia, la composición de una muestra puede variarse. Las mezclas pueden ser *homogéneas* o *heterogéneas*.

Mezcla heterogénea, sus componentes se separan en zonas físicamente distintas que difieren en las propiedades y con frecuencia en la composición.

Mezcla homogénea (disolución), es una mezcla de elementos y/o compuestos que tiene una composición y propiedades uniformes en una muestra determinada. Sin embargo, la composición y propiedades pueden variar de una muestra a otra.

Mezcla racémica, es una mezcla que contiene cantidades iguales de los enantiómeros de una sustancia con actividad óptica.

Milímetro de mecurio (mmHg), es una unidad de presión, utilizada generalmente para gases. Por ejemplo, la presión atmosférica estándar es igual a la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm.

Milimol, es la milésima parte de un mol (0,001 mol). Es muy útil en cálculos de valoraciones.

Moderador , sustancia que frena a los neutrones de gran energía resultantes de un proceso de fisión, de manera que sean capaces de producir más fisiones.

Mol, es una cantidad de sustancia que contiene un número de Avogadro ($6{,}02214 \times 10^{23}$) de átomos, unidades fórmula o moléculas.

Molalidad, *m*, es la concentración de una disolución expresada como cantidad de soluto, en moles, dividida por la masa de disolvente, en kg.

Molécula, es un grupo de átomos enlazados que se mantienen unidos por enlaces covalentes y existe como una entidad aparte. Una molécula es la entidad más pequeña con las proporciones características de los átomos constituyentes presentes en una sustancia.

Molécula polar, molécula con una separación entre los centros de las cargas positiva y negativa de la molécula como un todo, consecuencia de la existencia de uno o más enlaces covalentes polares. Una molécula polar tiene un momento dipolar resultante no nulo.

Momento dipolar, μ, es una medida del grado de separación que existe entre los centros de carga positiva y negativa en una molécula. La unidad utilizada para medir el momento dipolar es el **debye**, $3{,}34 \times 10^{-30}$ C m.

Monosacárido, es una sola molécula sencilla que tiene las características estructurales de un hidrato de carbono. Se la puede denominar también azúcar simple.

Negro de carbón, es una forma amorfa de carbono, finamente dividida, obtenida por combustión incompleta de hidrocarburos.

Neutrones, son partículas fundamentales de la materia, sin carga eléctrica, que se encuentran en todos los núcleos atómicos excepto en el átomo de hidrógeno sencillo, protio, ^{1}H.

Niebla contaminante (*véase* ***smog***).

No electrolito, es una sustancia que prácticamente no está ionizada, tanto en estado puro como en disolución.

No espontáneo, se refiere a un proceso que no tiene lugar de forma natural. Solo se puede llevar a cabo un proceso espontáneo interviniendo desde el exterior del sistema, como al utilizar la corriente eléctrica para descomponer un compuesto químico (electrólisis).

No metal, se refiere a un elemento cuyos átomos tienden a adquirir unos pocos electrones formando iones negativos (aniones) con configuración electrónica de gas noble. Los átomos no metálicos también pueden modificar sus configuraciones electrónicas compartiendo electrones. Los no metales son en su mayor parte gases, líquidos (bromo) o sólidos de bajos puntos de fusión y son malos conductores del calor y la electricidad.

Notación de líneas y cuñas, es un método de expresar perspectivas tridimensionales para una estructura representada en un plano.

Notación *spdf*, es un método para describir las configuraciones electrónicas en el que el número de electrones asignado a cada orbital se indica como superíndice. Por ejemplo, la configuración electrónica del Cl es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Nucleido o **núclido,** término utilizado para designar un átomo con un determinado valor del número atómico y número másico. Se representa por el símbolo $^{A}_{Z}E$.

Nucleofilia, es una medida de la rapidez con que el nucleófilo ataca a un carbono electrófilo portador de un grupo saliente.

Nucleófilo, es un reactivo que busca un centro de carga positiva como posición de ataque en una reacción química.

Número atómico, *Z*, es el número de protones en el núcleo de un átomo. También es el número de electrones exteriores al núcleo de un átomo eléctricamente neutro.

Número de coordinación, es el número de posiciones alrededor de un átomo central al que pueden unirse los ligandos en la formación de un complejo. Aplicado a un sólido cristalino, el número de coordinación significa el número de átomos vecinos más próximos (o iones de carga opuesta) a un determinado átomo (o ion) en un cristal.

Número de neutrones, es el número de neutrones en el núcleo de un átomo. Es igual al número másico (A) menos el número atómico (Z).

Número de protones (*véase* **número atómico**).

Número másico, *A*, es la suma del número de protones y neutrones del núcleo de un átomo.

Números cuánticos, son números enteros cuyos valores deben especificarse al resolver las ecuaciones de la mecánica ondulatoria. Se necesitan tres números cuánticos distintos: el *número cuántico principal*, n; el *número cuántico del momento angular orbital*, l; y el *número cuántico magnético*, m_l. Los valores permitidos de estos números están relacionados entre sí.

Números mágicos, término utilizado para describir los números de protones y neutrones que confieren una estabilidad especial al núcleo atómico.

Octeto, término que designa el conjunto de *ocho* electrones de la capa electrónica más externa (de valencia) de un átomo en una estructura de Lewis.

Olefinas, son compuestos orgánicos que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono.

Oligosacáridos, son hidratos de carbono formados por un número de dos a diez unidades de monosacárido. (*Véase también* **azúcar**.)

Onda, es una perturbación que trasmite energía a través de un medio.

Onda estacionaria, es un movimiento ondulatorio que se refleja de vuelta sobre sí mismo, de manera que la onda tiene algunos puntos (nodos) que no experimentan movimiento. Un ejemplo típico es la vibración de una cuerda de guitarra pulsada y un ejemplo relacionado con éste es la descripción de los electrones como una onda de materia.

Orbital, función matemática utilizada para describir las regiones en un átomo con valores grandes de la densidad de carga electrónica o la probabilidad de encontrar al electrón. Los diferentes tipos de orbitales (s, p, d, f,...) se diferencian unos de otros en

las formas de sus respectivas regiones de alta densidad de carga electrónica.

Orbital híbrido, es uno de los orbitales de un grupo de orbitales idénticos reformulados a partir de orbitales atómicos puros, que se utilizan para describir algunos enlaces covalentes.

Orbital híbrido *sp*, es uno de los dos orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y un orbital *p*. Los dos orbitales forman un ángulo de 180°.

Orbital híbrido sp^2, es uno de los tres orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y dos orbitales *p*. Los orbitales híbridos forman entre sí ángulos de 120°.

Orbital híbrido sp^3, es uno de los cuatro orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y tres orbitales *p*. Los orbitales híbridos forman entre sí ángulos tetraédricos de 109,5°.

Orbital híbrido sp^3d, es uno de los cinco orbitales formados por la hibridación de un orbital *s*, tres orbitales *p* y un orbital *d*. Los cinco orbitales están dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

Orbital híbrido sp^3d^2, es uno de los seis orbitales formados por la hibridación de un orbital *s*, tres orbitales *p* y dos orbitales *d*. Los seis orbitales están dirigidos hacia los vértices de un octaedro regular.

Orbital molecular antienlazante, describe las regiones de una molécula donde la probabilidad electrónica o densidad de carga entre dos átomos enlazados es baja.

Orbital molecular deslocalizado, describe una región de probabilidad electrónica o densidad de carga alta que se extiende sobre tres o más átomos.

Orbital molecular enlazante, describe las regiones de probabilidad electrónica o densidad de carga alta en la región internuclear entre dos átomos enlazados.

Orbitales degenerados, son orbitales que se encuentran en el mismo nivel de energía.

Orden de enlace, es la mitad de la diferencia entre el número de electrones en orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes en un enlace covalente. Un enlace simple tiene un orden de enlace 1; un enlace doble, 2; y un enlace triple, 3.

Orden de reacción, está relacionado con los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad de una reacción química. El orden puede establecerse con respecto a un determinado reactivo (primer orden en A, segundo orden en B,...) o, puede tratarse del orden total. El orden total es la suma de los exponentes de los términos de concentraciones.

Ósmosis, es el flujo neto de moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable, desde la disolución más diluida (o desde el disolvente puro) hacia la disolución más concentrada.

Ósmosis inversa, es el paso de las moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable *desde la disolución hacia el disolvente puro*. Este paso se consigue aplicando a la disolución una presión superior a su presión osmótica.

Oxidación, proceso en que se «pierden» electrones y aumenta el estado de oxidación de algún átomo. (La oxidación solo puede tener lugar en combinación con la reducción.)

Oxoácido, es un ácido en el que el átomo o átomos de hidrógeno disociables están unidos a un átomo central a través de un átomo de oxígeno, es decir, E—O—H. Al átomo central se unen también más grupos —OH o átomos de O y, en algunos casos, átomos de H.

Oxoanión, es un anión poliatómico que contiene un no metal como Cl, N, P o S, en combinación con cierto número de átomos de oxígeno.

Par conjugado ácido-base, par de moléculas o iones para los que las fórmulas químicas difieren en un solo protón: H^+ (por ejemplo: H_3O^+ y H_2O; H_2O y OH^-; NH_4^+ y NH_3; H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$).

Par enlazante, es un par de electrones implicado en la formación de un enlace covalente.

Par iónico, es una asociación de un catión y un anión en disolución. Cuando se producen estas combinaciones pueden tener un efecto significativo sobre los equilibrios en disolución.

Par solitario, es un par de electrones de la capa de valencia de un átomo que *no* intervienen en la formación del enlace.

Paramagnética, término utilizado para una sustancia que tiene uno o más electrones desapareados en sus átomos o moléculas y es atraída por los campos magnéticos.

Partícula alfa (α), es una combinación de dos protones y dos neutrones idéntica al ion helio, es decir, $^4He^{2+}$. Las partículas alfa se emiten en algunos procesos de desintegración radiactiva.

Partícula beta (β^-), es un electrón emitido como resultado de la conversión de un neutrón en un protón en algunos núcleos atómicos que sufren desintegración radiactiva.

pascal (Pa), es una presión de 1 N/m^2.

Perfil de la reacción, es una representaciónn gráfica de una reacción química en la que se muestran las energías de los reactivos, del complejo o complejos activados y de los productos.

Período, es una fila horizontal de la tabla periódica. Todos los miembros de un período tienen átomos con el mismo valor del número cuántico principal más alto.

pH, es una designación abreviada para indicar el valor de $[H_3O^+]$ en una disolución. Se define como $pH = -\log [H_3O^+]$.

Pila galvánica (*véase* **celda voltaica**).

Pirometalurgia, es un método tradicional de metalurgia extractiva que utiliza materiales sólidos y secos, calentados a altas temperaturas. (*Véase también* **metalurgia extractiva** e **hidrometalurgia**.)

p*K*, es una notación abreviada para indicar una constante de disociación: $pK = -\log K$. Los valores de p*K* son útiles para comparar entre sí la fuerza de ácidos o bases.

pOH, es una notación abreviada para indicar el valor de $[OH^-]$ en una disolución. Se define como $pOH = -\log [OH^-]$.

Polarizabilidad, propiedad que describe la facilidad con que se distorsiona la nube electrónica de un átomo o molécula en presencia de un campo eléctrico, es decir, la facilidad con que puede inducirse un dipolo.

Polimerización en etapas, es un tipo de reacción de polimerización en el que los monómeros se unen entre sí eliminándose moléculas pequeñas. Por ejemplo, puede eliminarse una molécula de H_2O al reaccionar un átomo de H de un monómero con un grupo —OH de otro.

Polimorfismo, término relativo a la existencia de una sustancia sólida en más de una forma cristalina.

Polipéptido, polímero formado por la unión mediante enlaces peptídicos de un número grande de unidades aminoácido.

Polisacárido, es un hidrato de carbono (como el almidón o la celulosa) formado por más de diez unidades de monosacárido.

Porcentaje en moles, es la fracción molar expresada como porcentaje, es decir, fracción molar × 100%.

Posiciones activas, son los lugares donde se produce la catálisis, ya sea sobre la superficie de un catalizador heterogéneo o en una enzima.

Positrón (β^+), es un electrón *positivo* emitido como resultado de la transformación de un protón en un neutrón en un núcleo radiactivo.

Potencial de celda, E_{cel}, es la diferencia de potencial (voltaje) entre los dos electrodos de una celda electroquímica.

Potencial estándar de electrodo, $E°$, es el potencial eléctrico que existe en un electrodo cuando las formas oxidada y reducida de una sustancia están en sus estados *estándar*. Los datos de las tablas se refieren al proceso de reducción, es decir, los potenciales estándar de electrodo son potenciales estándar de reducción.

Potencial estándar de la celda, $E°$, es el voltaje de una celda electroquímica en la que todas las especies están en sus estados estándar. (*Véase también* **potencial de celda**.)

ppb (partes por mil millones), es el número de partes de un componente que hay en 10^9 partes del medio donde se encuentra.

ppm, (partes por millón) es el número de partes de un componente que hay en un millón de partes del medio donde se encuentra.

ppt, (partes por billón) es el número de partes de un componente que hay en 10^{12} partes del medio donde se encuentra.

Precipitación fraccionada, es una técnica en la que dos o más iones en disolución, capaces de precipitar con el mismo reactivo, se separan utilizando dicho reactivo.

Precipitado, es un sólido insoluble que se deposita de una disolución como resultado de una reacción química.

Precisión, es el grado de reproducibilidad de una medida de una magnitud, la concordancia entre los valores obtenidos al repetir la medida.

Presión, es una fuerza por unidad de área. En el caso de los gases se comprende mejor su significado pensando en la altura de una columna de líquido que puede ser mantenida por el gas.

Presión barométrica, es la presión de la atmósfera indicada por un barómetro.

Presión de vapor, es la presión ejercida por un vapor en equilibrio dinámico con su líquido a una temperatura dada.

Presión osmótica, es la presión que habría que aplicar a la disolución para detener el paso a través de una membrana semipermeable de moléculas de disolvente procedentes del disolvente puro.

Presión parcial, es la presión ejercida por un gas componente de una mezcla, independientemente de los otros gases presentes. Cada gas de la mezcla se expande hasta ocupar todo el recipiente y ejerce su propia presión parcial.

Primer orden, una reacción de primer orden es aquella en la que la suma de los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad es 1.

Primer principio de la termodinámica, expresado como $\Delta U = q + w$, es un enunciado alternativo de la ley de conservación de la energía. (*Véase también* **ley de conservación de la energía**.)

Principio de exclusión de Pauli, principio que establece la imposibilidad de tener dos electrones sus cuatro números cuánticos iguales. Esta imposibilidad limita la ocupación de un orbital a dos electrones con los espines opuestos.

Principio de incertidumbre de Heisenberg, establece que, cuando se mide la posición y el momento de las partículas fundamentales de la materia, es inevitable la incertidumbre en las medidas.

Principio de Le Châtelier, establece que una acción que tiende a modificar la temperatura, presión o concentración de los reactivos en un sistema en equilibrio estimula una respuesta que contrarresta parcialmente la modificación, al establecerse una nueva situación de equilibrio.

Proceso bimolecular, es un proceso elemental que implica la colisión de dos moléculas.

Proceso de contacto, es un proceso de fabricación de ácido sulfúrico que tiene como reacción clave la oxidación de $SO_2(g)$ a $SO_3(g)$ en contacto con un catalizador.

Proceso de oxígeno básico, es el proceso principal utilizado para convertir el hierro impuro (arrabio) en acero.

Proceso elemental, es un proceso que altera de forma significativa la energía de una molécula, su geometría, o produce una(s) nueva(s) molécula(s). Representa una etapa individual en un mecanismo de reacción.

Proceso espontáneo (natural), es el proceso que tiene lugar en un sistema que se deja por sí solo. No hace falta ninguna acción exterior para que el proceso tenga lugar, aunque en algunos casos el proceso puede necesitar mucho tiempo.

Proceso Frasch, es un método de extracción de azufre a partir de depósitos bajo el agua. Se basa en la utilización de agua sobrecalentada para fundir el azufre.

Proceso irreversible, es el que tiene lugar en una o varias etapas de forma que el sistema no está en equilibrio con los alrededores.

Proceso reversible, es un proceso cuyo sentido puede ser invertido mediante una variación infinitesimal de una propiedad del sistema.

Proceso trimolecular, es un proceso elemental en un mecanismo de reacción en el que deben colisionar simultáneamente tres átomos o moléculas.

Proceso unimolecular, es un proceso elemental en un mecanismo de reacción en el que una sola molécula se disocia cuando acumula energía suficiente.

Producto iónico del agua, K_w, es el producto de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ en agua pura o en una disolución acuosa. Este producto tiene un único valor que depende solo de la temperatura. A 25 °C, $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$.

Producto iónico, Q_{sp}, se formula de la misma manera que una constante de producto de solubilidad, K_{sp}, pero con los términos de concentración de *no equilibrio.* La comparación entre Q_{sp} y K_{sp} sirve como criterio de precipitación a partir de una disolución.

Productos, son las sustancias formadas en una reacción química.

Propiedad extensiva, es una propiedad, como la masa o volumen, cuyo valor depende de la cantidad de la materia observada.

Propiedad física, es una característica que una sustancia puede mostrar sin que experimente un cambio en su composición.

Propiedad intensiva, propiedad *independiente* de la cantidad de materia implicada en la observación. La densidad y temperatura son ejemplos de propiedades intensivas.

Propiedad química, es la capacidad (o incapacidad) de una muestra de materia para participar en una determinada reacción química.

Propiedades, son las características o atributos que pueden utilizarse para distinguir una muestra de materia de otras.

Propiedades coligativas, descenso de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, y presión osmótica, toman valores que dependen solo del número de partículas de soluto en una disolución y no de la naturaleza de dichas partículas.

Proporciones estequiométricas, se refiere a las cantidades relativas de reactivos que coinciden con las razones molares obtenidas a partir de la ecuación ajustada de una reacción química. Por ejemplo, para la reacción: $2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$ una mezcla de 2 mol de H_2 y 1 mol de O_2 está en proporciones estequiométricas y una mezcla de 1 mol de H_2 y 1 mol de O_2 no lo está.

Protección catódica, es un método de control de la corrosión en el que el metal que se va a proteger se une a un metal más activo que se corroe en su lugar. El metal protegido actúa como cátodo de una célula voltaica.

Proteína, es un polipétido grande, es decir, que tiene una masa molecular de 10 000 u o más.

Protones, son partículas fundamentales con carga eléctrica positiva unidad que se encuentran en los núcleos de todos los átomos.

Proyección de Fischer, es una representación en dos dimensiones de una fórmula estructural en tres dimensiones. Se representa en dos dimensiones la estereoquímica de un carbono quiral y cómo se conecta con el esqueleto de la cadena carbonada.

Puente salino, es un dispositivo (un tubo en forma de U, lleno con una disolución salina) utilizado para unir las dos semicélulas de una celda electroquímica. El puente salino permite el flujo de iones entre las dos semiceldas.

Punto crítico, se refiere a la temperatura y presión a la que un líquido y su vapor se hacen idénticos. Es el punto de temperatura más alta en la curva de presión de vapor.

Punto de ebullición normal, es la temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es 1 atm. Es la temperatura a la que hierve el líquido cuando se encuentra en un recipiente abierto a la atmósfera a la presión de 1 atm.

Punto de equivalencia, de una valoración, es la situación en la que los reactivos se encuentran en proporciones estequiométricas. Reaccionan entre sí y no queda ningún reactivo en exceso.

Punto final, se refiere al punto de una valoración en el que el indicador utilizado cambia de color. Un indicador elegido adecuadamente para una valoración debe tener su punto final tan próximo como sea posible al punto de equivalencia de la reacción de valoración.

Punto isoeléctrico, p*I*, de un aminoácido es el pH al que predomina la estructura dipolar o de **«zwitterion»**.

Punto triple, son unas condiciones de temperatura y presión para las que coexisten en equilibrio tres fases de una sustancia (generalmente sólido, líquido y vapor).

Quelato, se forma por la unión de ligandos polidentados al átomo central de un ion complejo. Los quelatos son anillos de cinco o seis miembros que incluyen el átomo central y átomos de los ligandos.

Quiral, se refiere a una molécula con una estructura que no es superponible a su imagen especular. (*Véase también* **enantiómeros**.)

rad, es la cantidad de radiación capaz de depositar una energía de 1×10^{-2} J por kilogramo de materia.

Radiación electromagnética, es una forma de energía que se propaga como campos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí. Incluye luz visible, infrarroja, ultravioleta, rayos X, y ondas de radio.

Radiactividad, es un fenómeno en el que núcleos atómicos inestables emiten partículas pequeñas de materia (partículas α o β) y/o radiación electromagnética (rayos γ).

Radical (*véase* **radicales libre**).

Radicales libres, son fragmentos moleculares muy reactivos que contienen electrones desapareados.

Radio covalente, es la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos que están unidos por enlace covalente. Es el radio atómico asociado con un elemento en sus compuestos covalentes.

Radio iónico, es el radio de un ion esférico. Es el radio atómico asociado con un elemento en sus compuestos iónicos.

Radio metálico, es la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes de un sólido metálico.

Radios de Van der Waals, son una forma de medir el tamaño atómico, por medio de los radios de esferas duras medidos a partir de cristales con empaquetamiento compacto.

Rayos catódicos, son partículas con carga negativa (electrones) emitidos en el electrodo negativo (cátodo) al pasar electricidad a través de gases a presiones muy bajas.

Rayos gamma (γ), son una forma de radiación electromagnética de alto poder de penetración emitidos por algunos núcleos radiactivos.

Reacción de adición, una molécula se añade a otra a través de un doble o triple enlace.

Reacción de adición-eliminación, es la reacción global que tiene lugar cuando los compuestos se interconvierten. Implica (1) una adición nucleófila al carbono del carbonilo formándose un intermedio tetraédrico, seguida de (2) una reacción de eliminación que regenera el grupo carbonilo.

Reacción de eliminación, es una reacción en la que se eliminan algunos átomos de posiciones adyacentes para producir una molécula pequeña (por ejemplo, H_2O) y se forma un enlace nuevo entre átomos de carbono.

Reacción de la termita, es una reacción de oxidación-reducción que utiliza aluminio metálico en polvo como agente reductor para reducir un óxido metálico como el Fe_2O_3 a metal libre.

Reacción de neutralización, es aquella en que reaccionan un ácido y una base en proporciones estequiométricas, de manera que en la disolución final no hay exceso ni de ácido ni de base. Los productos son agua y una sal.

Reacción de orden cero, es una reacción que transcurre a una velocidad *independiente* de las concentraciones. La suma de los exponentes de las concentraciones en la ecuación de velocidad es igual a *cero*.

Reacción de oxidación-reducción (redox), reacción la en que se modifica el estado de oxidación de algunos átomos. La sustancia que contiene los átomos cuyo estado de oxidación *aumenta* se **oxida**. La sustancia que contiene los átomos cuyo estado de oxidación *disminuye* se **reduce**.

Reacción de polimerización en cadena, es un tipo de reacción que se inicia por la «apertura» de un doble enlace carbono-carbono. Las unidades monoméricas se añaden a radicales libres intermedios para formar un polímero de cadena larga.

Reacción de segundo orden, es aquella en que los exponentes de las concentraciones en la ecuación de velocidad suman 2.

Reacción de sustitución nucleófila, es una reacción entre un nucleófilo y un electrófilo. El nucleófilo ataca un centro de carga positiva del electrófilo y el grupo saliente es expulsado desde otra posición.

Reacción de transposición, es cuando una molécula se transforma en otra de sus formas isómeras.

Reacción E1, E1 es una reacción de eliminación en la que la etapa determinante de la velocidad es unimolecular.

Reacción E2, E2 es una reacción de eliminación en la que la etapa determinante de la velocidad es bimolecular.

Reacción global, es la transformación global o neta que tiene lugar en un proceso consistente en dos o más etapas.

Reacción química, es un proceso en el que un conjunto de sustancias (reactivos) se transforma en un nuevo conjunto de sustancias (productos).

Reacción secundaria, es una reacción que produce un producto no deseado o no esperado y acompaña a la reacción que intenta producir otra cosa.

Reacciones acopladas, son conjuntos de reacciones químicas que se producen juntas. Una (o más) de las reacciones tomada por separado es (son) *no espontánea(s)* y otra(s), *espontánea(s)*. La reacción neta es *espontánea*.

Reacciones consecutivas, son dos o más reacciones que se producen secuencialmente. Un producto de cada reacción se convierte en un reactivo de la siguiente reacción, hasta que se forma el producto final.

Reacciones de sustitución, son reacciones en las que se sustituye un átomo, ion o grupo de una molécula por otro.

Reacciones simultáneas, son dos o más reacciones que tienen lugar al mismo tiempo.

Reactivo limitante, en una reacción es el reactivo que se consume por completo. La cantidad de producto o productos formados depende de la cantidad de reactivo limitante.

Reactivos, son las sustancias que intervienen en una reacción química. Este término se utiliza para *todas* las sustancias implicadas en una reacción reversible, pero también puede utilizarse solo para las sustancias que aparecen en el lado *izquierdo* de una ecuación química, las sustancias de partida. (Las sustancias en el lado *derecho* de la ecuación suelen denominarse productos.)

Recristalización (*véase* **cristalización fraccionada**).

Reducción, es un proceso en el que se «ganan» electrones y disminuye el estado de oxidación de algún átomo. (La reducción solo puede tener lugar en combinación con la oxidación.) (*Véase* **metalurgia extractiva**.)

Regla de Hund (regla de la máxima multiplicidad), establece que, siempre que haya orbitales disponibles de igual energía, los electrones ocupan estos orbitales de forma individual antes de que se produzca cualquier emparejamiento de electrones.

Regla de Trouton, regla que establece que las entropías de vaporización de muchos líquidos en sus puntos de ebullición normales tienen aproximadamente el mismo valor: 87 J mol^{-1} K^{-1}.

Regla del octeto, establece que el número de electrones asociado con los pares de electrones enlazantes y solitarios de cada símbolo de Lewis (excepto H) en una estructura de Lewis debe ser ocho (un **octeto**).

Relaciones diagonales, se refiere a las semejanzas que existen entre algunos pares de elementos de grupos y períodos diferentes de la tabla periódica, como el Li y Mg, Be y Al, y B y Si.

rem, es una unidad de radiación relacionada con el rad, pero que tiene en cuenta los efectos variables que producen en la materia biológica los diferentes tipos de radiación de la misma energía.

Rendimiento porcentual, es el porcentaje del rendimiento teórico de un producto que realmente se obtiene en una reacción química. (*Véase también* **rendimiento real** y **rendimiento teórico**.)

Rendimiento real, es la cantidad *medida* de un producto que se obtiene en una reacción química. (*Véase también* **rendimiento teórico** y **rendimiento porcentual**.)

Rendimiento teórico, es la cantidad de producto que se *calcula* debe resultar de una reacción química. (*Véase también* **rendimiento real** y **rendimiento porcentual**.)

Resonancia, término utilizado cuando se pueden escribir para una especie dos o más estructuras de Lewis aceptables. La estructura verdadera es una combinación o *híbrido* de las diferentes estructuras contribuyentes.

Sal ácida, es una sal que contiene un anión que puede actuar como un ácido (dador de protones); por ejemplo, $NaHSO_4$ y NaH_2PO_4

Sales, son compuestos iónicos en los que los átomos de hidrógeno de los ácidos han sido sustituidos por iones metálicos. Las sales se obtienen por neutralización de los ácidos con las bases.

Saponificación, es la hidrólisis de un triglicérido con una base fuerte. Los productos son glicerina y un jabón.

Segundo principio de la termodinámica, principio que establece el sentido de cambio espontáneo. Uno de los enunciados del principio es que en todos los procesos espontáneos se produce un incremento de entropía en el universo.

Semicelda, es una combinación de un electrodo y una disolución. En el electrodo se establece un equilibrio de oxidación-reducción. Una celda electroquímica es una combinación de dos semiceldas.

Semirreacción, describe una parte de una reacción neta de oxidación-reducción, la oxidación o la reducción.

Serie de desintegración radiactiva, es una sucesión de etapas individuales por las que un isótopo radiactivo inicial (por ejemplo, ^{238}U) se transforma finalmente en un isótopo estable (por ejemplo, ^{206}Pb).

Serie espectroquímica, es un ordenamiento de los ligandos según su capacidad para producir un desdoblamiento del nivel de energía *d* de un ion metálico central en un ion complejo.

Serie homóloga, es un grupo de compuestos que se diferencian en la composición en alguna unidad constante, como $-CH_2$ en el caso de los alcanos.

Silicona, es un polímero orgánico con silicio que contiene enlaces O—Si—O.

Símbolo de Lewis, de un elemento es el símbolo químico del elemento rodeado por puntos que representan los electrones de valencia.

Símbolos químicos, son abreviaturas de los nombres de los elementos que constan de una o dos letras (por ejemplo, N = nitrógeno, y Ne = neón).

Sistema, es la parte del universo seleccionada para su estudio termodinámico. (*Véase también* **sistema abierto**, **cerrado** y **aislado**.)

Sistema abierto, es el que puede intercambiar tanto materia como energía con sus alrededores.

Sistema aislado, es aquel que no intercambia ni energía ni materia con los alrededores.

Sistema cerrado, es aquel que puede intercambiar energía pero no materia con sus alrededores.

Sistema E, Z, es un sistema de nomenclatura utilizado para describir la forma en que los grupos sustituyentes están unidos a un enlace doble carbono-carbono.

Sistema inglés, es un sistema de medida en el que la unidad de longitud es la yarda, la unidad de masa es la libra, y la unidad de tiempo es el segundo.

Sistema R, S, sistema utilizado para indicar la disposición espacial de los cuatro grupos unidos a un centro quiral y para proporcionar nombres que diferencian a los isómeros ópticos.

***Smog*,** es el término general utilizado para referirse a la situación en la que el aire contaminado reduce la visibilidad, causa irritación en los ojos y dificultades para respirar y produce otros problemas para la salud más o menos graves. (*Véase también* ***smog* industrial** y ***smog* fotoquímico**.)

***Smog* industrial,** es la contaminación del aire cuyos principales componentes son $SO_2(g)$, $SO_3(g)$, niebla de H_2SO_4 y humo.

S_N1, notación utilizada para una reacción de sutitución nucleófila con una etapa determinante de la velocidad que es unimolecular.

S_N2, notación utilizada para una reacción de sutitución nucleófila con una etapa determinante de la velocidad que es bimolecular.

Sobrepotencial (o sobretensión), es la diferencia entre el voltaje que hay que aplicar para producir una determinada reacción en un electrodo durante una electrólisis y el valor del voltaje calculado teóricamente.

Soldaduras, son aleaciones de bajo punto de fusión utilizadas para unir cables o piezas metálicas. Suelen tener metales como Sn, Pb, Bi y Cd.

Sólido, es una forma o estado de la materia caracterizada por un contacto muy próximo de los átomos y moléculas y, frecuentemente, por una disposición espacial muy ordenada. Un sólido tiene una forma definida y ocupa un volumen definido. (*Véase también* **cristal**.)

Sólido de red covalente, es una sustancia en la que los enlaces covalentes se extienden por todo el cristal, es decir, en la que los enlaces covalentes son a la vez fuerzas *intra*moleculares e *inter*moleculares.

Solubilidad, de un sustancia es la concentración de su disolución saturada.

Soluto, es un componente de la disolución que se disuelve en un disolvente. Una disolución puede tener varios solutos, que suelen estar presentes en menor cantidad que el disolvente.

Subcapa, es un conjunto de orbitales del mismo tipo. Por ejemplo, los tres orbitales 2*p* constituyen la subcapa 2*p*.

Sublimación, es el paso de moléculas del estado sólido al estado gaseoso.

Subproductos, son sustancias que se obtienen junto con el producto principal en un proceso químico, bien sea a través de la reacción principal o de una reacción secundaria.

Superfosfato, es una mezcla de $Ca(H_2PO_4)_2$ y $CaSO_4$ producida por la acción de H_2SO_4 sobre apatito.

Suspensión, es un fluido heterogéneo que contiene partículas sólidas suficientemente grandes para su sedimentación y al contrario de los coloides, flocula.

Sustancia, es un elemento o un compuesto. Las sustancias se caracterizan por tener la composición y las propiedades uniformes en cualquier parte de una muestra determinada, o en muestras distintas de la misma sustancia.

Sustitución electrófila, reacción en la que un electrófilo sustituye a otro átomo o grupo en una molécula. Un ejemplo de sustitución electrófila es la sustitución de un H del benceno por un grupo nitro (NO_2).

Sustituyentes electrófilos, son átomos o grupos de átomos que atraen densidad de carga hacia ellos mismos. Los átomos muy electronegativos, como el F, O, N y Cl son ejemplos.

Sustrato, es la sustancia sobre la que actúa una enzima en una reacción catalizada por enzimas. El sustrato se convierte en productos y la enzima se regenera.

Tabla ICE, se refiere a un formato para organizar los datos en un cálculo de equilibrio. La tabla se basa en las concentraciones **iniciales** de reactivos y productos, los cambios en las concentraciones para alcanzar el equilibrio y las concentraciones de equilibrio.

Tabla periódica, es un ordenamiento de los elementos por su número atómico, en el que los elementos con propiedades físicas y químicas semejantes aparecen agrupados en columnas verticales.

Temperatura Kelvin, es la temperatura **absoluta**. Es decir, la temperatura más baja posible es 0 K = −273,15 °C (la temperatura a la que cesa el movimiento molecular). La relación entre las temperaturas de las escalas Kelvin y Celsius viene dada por la expresión: $T(K) = t(°C) + 273{,}15$.

Tensión superficial, es la energía o trabajo necesario para aumentar la superficie de un líquido.

Teoría, es un modelo o conjunto sistematizado de conceptos que permite explicar los fenómenos naturales y hacer predicciones sobre los mismos.

Teoría cinético-molecular de los gases, es un modelo para describir el comportamiento de los gases. Se basa en un conjunto de hipótesis y proporciona ecuaciones que permiten calcular varias propiedades de los gases.

Teoría de bandas, es una forma de la teoría de orbitales moleculares que describe el enlace en metales y semiconductores.

Teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV), es una teoría utilizada para predecir las formas de las moléculas y iones poliatómicos que se basa en las repulsiones mutuas de los pares electrónicos de la capa de valencia del átomo central de la estructura.

Teoría de Lewis, se refiere a la descripción del enlace químico por medio de símbolos y estructuras de Lewis que siguen unas determinadas reglas.

Teoría de orbitales moleculares, teoría que describe los enlaces covalentes de una molécula considerando que se sustituyen los orbitales atómicos de los átomos que la componen por orbitales moleculares que pertenecen a la molécula como un todo. Hay un conjunto de reglas para asignar electrones a estos orbitales moleculares, obteniendo la estructura electrónica de la molécula.

Teoría del campo cristalino, describe el enlace en los complejos en función de las atracciones electrostáticas entre los ligandos y el núcleo del metal central. La atención se centra en el desdoblamiento del nivel de energía *d* del metal central.

Tercer principio de la termodinámica, principio que establece que la entropía de un cristal perfecto y puro es cero en el cero absoluto de temperatura, 0 K.

Torr, es una unidad de presión equivalente a la unidad milímetro de mercurio.

Tostación (*véase* **metalurgia extractiva**).

Trabajo, es una forma de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores que puede expresarse como una fuerza que actúa a lo largo de una distancia.

Trabajo de presión-volumen, es el trabajo asociado con la expansión o compresión de gases.

***trans*,** es un término utilizado para describir isómeros geométricos en los que dos grupos están unidos en lados opuestos de un doble enlace de una molécula orgánica, o en vértices opuestos de un cuadrado en un complejo plano-cuadrado o en posiciones por encima y por debajo del plano central de un complejo octaédrico. (*Véase también* **isomería geométrica**.)

Transformación física, transformación que afecta a una o más propiedades físicas de una muestra de materia, sin que se modifique su composición.

Triglicéridos, son ésteres de glicerina (1,2,3-propanotriol) y ácidos monocarboxílicos de cadena larga (ácidos grasos).

Unidad de masa atómica, u, se utiliza para expresar las masas de átomos individuales. Una unidad u es 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12.

Unidad fórmula, es el conjunto menor de átomos o iones con el que puede establecerse la fórmula empírica de un compuesto.

Valoración, es un procedimiento para llevar a cabo una reacción química entre dos disoluciones por medio de la adición controlada (desde una bureta) de una disolución a la otra. En una valoración debe buscarse el modo de localizar el punto de equivalencia, por ejemplo utilizando un indicador.

Vaporización, es el paso de moléculas del estado líquido al estado gaseoso.

Variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$, es la variación de energía Gibbs de un proceso en el que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar. La ecuación que relaciona la variación de energía Gibbs estándar con la constante de equilibrio es $\Delta G° = -RT \ln K$.

Variación de energía Gibbs, ΔG, es la variación de energía Gibbs que acompaña a un proceso y puede utilizarse para indicar la dirección de un proceso espontáneo. Para un proceso espontáneo a temperatura y presión constante, $\Delta G < 0$. (*Véase también* **variación de energía Gibbs estándar**.)

Variación de entalpía, ΔH, es la diferencia de entalpía entre dos estados de un sistema. Si una reacción química se lleva a cabo a temperatura y presión constantes y el trabajo se limita a trabajo presión-volumen, la variación de entalpía se denomina *calor de reacción a presión constante.*

Variación de entropía, ΔS, es la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema.

Velocidad cuadrática media es la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las velocidades de todas las moléculas en una muestra gaseosa.

Velocidad de la luz, *c*, que tiene un valor de $2{,}99792458 \times 10^8$ m s^{-1}.

Velocidad de reacción instantánea, es la velocidad exacta de una reacción en un punto preciso de la reacción. Se obtiene a partir de la pendiente de una línea tangente en el gráfico concentración-tiempo.

Velocidad de una reacción química, describe la rapidez con la que se consumen los reactivos y se forman los productos, expresándose generalmente como variación de concentración por unidad de tiempo.

Velocidad inicial de una reacción, es la velocidad de una reacción inmediatamente después de que los reactivos se ponen en contacto.

Vida media, ($t_{1/2}$) de una reacción es el tiempo necesario para que la mitad de un reactivo se consuma. En un proceso de desintegración nuclear es el tiempo necesario para que la mitad de los átomos presentes en una muestra experimenten la desintegración radiactiva.

Vidrio, es un sólido amorfo, transparente que consiste en iones Na^+ y Ca^{2+} en una red de aniones SiO_4^{4-}. Se obtiene fundiendo juntos una mezcla de carbonatos de sodio y calcio con arena.

Viscosidad, es una propiedad relacionada con la resistencia de un líquido a fluir. Su magnitud depende de las fuerzas intermoleculares atractivas y, en algunos casos, de las formas y tamaños de las moléculas.

Voltio, V, es la unidad SI para la diferencia de potencial. Se define como 1 julio por culombio.

Yeso cocido (yeso mate), $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, un hemihidrato de sulfato de calcio, se obtiene calentando el yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Se le utiliza mucho en la industria de la construcción.

Zwiterión, es un compuesto (por ejemplo, un aminoácido o polipéptido) que contiene grupos ácidos y básicos. A pH neutro tienen simultáneamente grupos cargados positivamente (cationes) y negativamente (aniones).

Respuestas a las evaluaciones de conceptos

Apéndice

Nota: Sus respuestas pueden diferir ligeramente de las dadas aquí, dependiendo de los pasos utilizados para resolver el problema y de si se redondean los resultados intermedios.

CAPÍTULO 1

Evaluación de conceptos 1.1. No, un resultado experimental contrario a lo predicho por una hipótesis es suficiente para rechazar la hipótesis, no su prueba. **1.2**. El producto (*mg*) es el mismo para la incógnita y para el «peso» de masa conocida, sea cual sea el valor de *g*. La masa medida con una balanza de dos platos es la misma en la tierra y en la luna. Las balanzas electrónicas, monoplato, miden *pesos* que se convierten en lecturas de «masa». Con una de estas balanzas calibrada en la tierra, los objetos aparentarán menos masa en la luna. **1.3**. Para encontrar la temperatura, sustituya $t(°C) = t(°F)$ en la ecuación $t(°F) = \frac{9}{5}t(°C) + 32$. Despeje $t(°F)$ y obtendrá −40 °F, por tanto, −40 °F = −40 °C. **1.4**. El volumen de la madera es $1000\ g/(0{,}68\ g\ cm^{-3}) = 1470\ cm^3$. La madera desplaza su propia masa de agua, 1000 g, que tiene un volumen de $1000\ cm^3$. La fracción de madera sumergida es 1000/1470 = 0,68 **1.5**. Sí a las dos preguntas. Un instrumento de medida puede dar lecturas precisas pero estar incorrectamente calibrado; las medidas pueden ser coherentes entre sí pero su media puede estar lejos del valor verdadero. Las medidas con un instrumento impreciso pueden diferir mucho del valor real, pero su media, por casualidad, puede coincidir con él. **1.6**. La relación 1 in = 2,54 cm es una definición, una magnitud *exacta*. Una relación más precisa entre metros y pulgadas es: $1\ m = 100\ cm \times (1\ in/2{,}54\ cm) = 39{,}370079\ in$.

CAPÍTULO 2

Evaluación de conceptos 2.1. Helmont supuso incorrectamente, que un árbol interaccionaba con sus alrededores solamente a través del suelo, de la luz solar y el riego. El árbol también interacciona con la atmósfera, es decir con el gas dióxido de carbono (*véase* fotosíntesis, en el Ejemplo práctico 7.12A). **2.2.** La masa *final*, bromuro de magnesio más bromo no reaccionado, es igual a la masa *inicial*: 4,15 g + 82,6 g = 86,8 g, pero sin saber la masa de bromo no reaccionado no se puede conocer la masa de bromuro de magnesio. **2.3.** El descubrimiento de los rayos catódicos (electrones) refutó la idea de que los átomos eran indivisibles. El descubrimiento de los isótopos refutó la idea de que todos los átomos de un elemento eran iguales en masa. La idea de que los átomos se combinan en relaciones numéricas sencillas sigue siendo válida. **2.4.** La excepción es el átomo de protio, $^{1}_{1}H$, el isótopo más abundante del hidrógeno. Tiene un solo protón como núcleo atómico. **2.5.** La masa atómica media ponderada de 51,9961 u, casi exactamente 52 u, sugiere que el cromo puede existir exclusivamente como átomos $^{52}_{24}Cr$. Otra posibilidad (que es lo que sucede) es que el cromo exista como una mezcla de isótopos cuya masa atómica media ponderada es 51,9961 u. Para el cinc debemos concluir que hay dos o más isótopos. La masa atómica media ponderada es 65,409 u, que está demasiado lejos de 65 u para pensar que pueda ser una sola masa isotópica. **2.6.** Si todos los átomos de Au que hay en la naturaleza tienen la masa 196,967 g de Au/N_A, deben ser todos $^{197}_{79}Au$ sin formas isotópicas. Si ninguno de los átomos de Ag tiene la masa 107,868 g de Ag/N_A, debe haber dos o más isótopos naturales (de hecho hay dos: $^{107}_{47}Ag$ y $^{109}_{47}Ag$).

CAPÍTULO 3

Evaluación de conceptos 3.1. Para la fórmula *molecular* cuentan los átomos de la fórmula estructural condensada: $C_4H_6O_2$. La fórmula *empírica* tiene la misma razón pero con los números enteros más pequeños posibles: $C_2H_3O_2$. Visualice la fórmula *estructural* similar a la del butano en la Figura 3.2(a). Sustituya los grupos $-CH_3$ de los extremos de la estructura del butano por grupos $-COOH$ (*véase* la fórmula estructural del ácido acético en la Figura 3.1). La fórmula de *líneas y ángulos* más sencilla posible es una línea, que representa al H_2C-CH_2 y un ángulo a cada extremo de la línea, unido a un grupo $-COOH$. **3.2**. Compare las otras cuatro magnitudes con **(d)** los 20,000 g de latón. **(a)** 0,50 mol de O_2 = 16,00 g; esta puede ser la masa más pequeña pero no puede ser la más grande. **(b)** $2{,}0 \times 10^{23}$ átomos de Cu = 1/3 mol de Cu ≈ 21 g; esta es ahora la masa más grande. **(c)** $1{,}0 \times 10^{24}$ moléculas de H_2O son más que 1,5 mol de $H_2O > 27$ g; esta es ahora la masa más grande. **(c)** la masa de 1,0 mol de Ne = 20. g. Conclusión: la masa más grande es **(c)**; la más pequeña (**a**). **3.3**. El C contribuye con el mayor número de átomos: 13; y el Cl contribuye con la mayor masa. Un átomo de Cl, de los cuales hay seis, tiene casi tres veces la masa del átomo de C. **3.4**. Obtenga los números relativos de átomos en la fórmula multiplicando la masa molar por la fracción en masa de los elementos. En el Ejemplo 3.5, por ejemplo, mol de C = 0,6258 × 230 g × (1 mol de C/12,011 g) = 11,98 mol de C. De la misma manera se obtiene 21,97 mol de H y 3,995 mol de H. Entonces, la fórmula molecular es $C_{12}H_{22}O_4$ y la fórmula empírica es $C_6H_{11}O_2$. **3.5**. En cada combustión, se forma 1 mol de CO_2 por cada mol de C y 1 mol de H_2O por cada 2 mol de H. Determine estas cantidades para cada combustión: **(a)** 5 mol de CO_2 y 2 mol de H_2O; **(b)** 1,25 mol de CO_2 y 2,5 mol de H_2O; **(c)** 1 mol de CO_2 y 1,5 mol de H_2O; **(d)** 6 mol de CO_2 y 3 mol de H_2O. Entonces, el C_6H_5OH [respuesta **(d)**] produce la mayor cantidad de sustancia (y de masa) de ambos, CO_2 y H_2O. **3.6**. El estado de oxidación (EO) del N en el NH_3 es −3. El EO del N es mayor en H_2NNH_2; es −2. Observe también que la masa molar del N_2H_4 es 32 g/mol. **3.7**. No. La mayor razón de masas de H_2O y CO_2 se encuentra en el CH_4, que tiene el mayor porcentaje de H de todos los hidrocarburos y su combustión produce solamente 2 mol de H_2O (36 g) por cada mol de CO_2 (44 g).

CAPÍTULO 4

Evaluación de conceptos 4.1. **(a)** El producto es $O_2(g)$ y no $O(g)$. **(b)** El producto es $O_2(g)$ exclusivamente, y no una mezcla de $O_2(g)$ y $O(g)$. **(c)** El producto es $KCl(s)$, y no $KClO(s)$. **4.2**. **(a)** incorrecto (3 mol de S por 2 *mol* de H_2S); **(b)** incorrecto (los coeficientes estequiométricos se expresan en mol, no en gramos); **(c)** correcto (1 mol de H_2O/1 mol de H_2S es lo mismo que 2 mol de H_2O/2 mol de H_2S); **(d)** correcto (2 de cada 3 mol de S de la izquierda están en 2 mol de H_2S, que conducen a 3 mol de S en la derecha); **(e)** incorrecto (3 mol de reactivo conducen a 5 mol de producto). **(f)** correcto (no se pueden crear o destruir átomos en la reacción). **4.3**. La reacción que produce la mayor masa de $O_2(g)$ por gramo de reactivo es la que tiene el reactivo de menor masa molar. Claramente el reactivo es $NH_4NO_3(s)$ en la reacción (a). **4.4**. **(a)** Triplicando el volumen de la disolución, la molaridad se reduce a 1/3 de su valor inicial: 0,050 M de NaCl. **(b)** Reduciendo el volumen de 250,0 mL a 200,0 mL, la molaridad aumenta 5/4, es decir, a 1,0000 M de $C_{12}H_{22}O_{11}$. **(c)** La molaridad de la primera disolución se reduce a 1/3, a 0,0900 M de KCl; la de la segunda se reduce a 2/3, a 0,0900 M de KCl. La molaridad total de la disolución final es 0,180 M de KCl. **4.5**. **(a)** La ecuación ajustada es $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$. Empezando con 1 mol de NH_3 y 1 mol de O_2, el reactivo limitante es el O_2. Las cantidades de producto son 0,8 mol de NO y 1,2 mol de H_2O. La única afirmación correcta es la **(d)** todo el O_2 se consume. **4.6**. La respuesta debe

ser consistente con los siguientes hechos. **(1)** El factor 0,9 debe aparecer dos veces (debe incluir $0{,}9 \times 0{,}9 = 0{,}81$); **(2)** El CH_3Cl es un intermedio y no participa. **(3)** Las únicas masas molares que se necesitan son la del CH_4 (16 g/mol) y del CH_2Cl_2 (85 g/mol). La respuesta correcta es **(a).**

CAPÍTULO 5

Evaluación de conceptos 5.1. (1). (e) El $RbNO_3$ 0,025 M es el único electrolito fuerte del grupo. **(2). (a)** Un electrolito fuerte con una concentración iónica total de 0,024 M. **5.2.** Serán solubles según las normas de la Tabla 5.1: **(a), (c), (g).** Serán insolubles según las normas de la Tabla 5.1: **(b), (e), (h), (i).** Sin conclusión según la Tabla 5.1: **(d).** El Li_2CO_3 puede ser soluble (Li es un catión del grupo 1) pero también puede ser una de las excepciones de la Tabla 5.1. **(f)** No hay datos disponibles en la Tabla 5.1 acerca de los permanganatos, por tanto la solubilidad del $Mg(MnO_4)_2$ es incierta. **5.3.** El $H_2O(l)$ es adecuada para el $K_2CO_3(s)$ y para el $ZnSO_4(s)$ y el HCl(aq) es adecuado para el CaO(s) y para el $BaCO_3(s)$. El $H_2SO_4(aq)$ no será adecuado para el CaO(s) y para el $BaCO_3(s)$ porque pueden precipitar $CaSO_4(s)$ y $BaSO_4(s)$. **5.4.** No habrá reacción en **(a)**. Dos semirreacciones de reducción y ninguna de oxidación. La reacción podría tener lugar, en condiciones adecuadas, en **(b)** porque el $Cl_2(g)$ se puede oxidar y reducir. **5.5**. Esto puede ocurrir en la reacción inversa de una dismutación. *Véase* el apartado anterior. **5.6**. Una afirmación inexacta. Un agente oxidante puede oxidar el $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$, pero ni el HCl(aq) ni el NaOH(aq) son agentes oxidantes. **5.7**. Exactamente neutra. Se formarán exactamente $3{,}11 \times 10^{-3}$ mol de NaCl(aq) por neutralización de la misma cantidad de iones H^+ y OH^-.

CAPÍTULO 6

Evaluación de conceptos 6.1. El sifón de agua es un dispositivo que conecta un depósito de agua en un nivel superior con un recipiente receptor en un nivel inferior. Cuando el sifón está inicialmente lleno de agua, la presión atmosférica empuja el agua por encima de la curva del sifón, y a partir de ahí el agua fluye libremente. En la bomba de succión, la presión del aire empuja el agua hacia arriba por la tubería parcialmente evacuada. **6.2. (b) 6.3. (a) 6.4.** La proporcionalidad entre V y T se basa en la escala absoluta de temperaturas. Mientras que un cambio de 100 a 200 K hace que se duplique V, un cambio de 100 °C a 200 °C produce solamente un 27% de aumento: $[(200 + 273)/(100 + 273)] = 1{,}27$ **6.5.** Considere estos hechos: **(1)** V es directamente proporcional a la cantidad de $O_2(g)$, que es 60,0 g/32,00 g mol^{-1}. Solo las respuestas **(c)** y **(d)** satisfacen esta condición. **(2)** El efecto de cambiar P y T sobre el volumen en condiciones estándar, debe expresarse a través del producto: [(760 mmHg/825 mmHg)×(303 K/273 K)]. La única respuesta correcta es **(d). 6.6. (a)** 0,667 L de $SO_2(g)$/1,00 L $O_2(g)$, porque la P y la T reales no importan si se compara los gases a la misma T y P. **(b)** Los 0,667 L de SO_2 (g) deben corregirse por el aumento de T (por el factor 298 K/273 K) y el descenso de P (por el factor 760 mmHg/745 mmHg), obteniéndose $V = 0{,}743$ L de $SO_2(g)$. **6.7.** Las respuestas correctas son **(b)** y **(e)**. La ley de Dalton de las presiones parciales dice que P_{He} no se modifica por la presencia de otros gases, y la adición de 0,50 mol de $H_2(g)$ (1,0 g) aumentará la masa total en un gramo, independientemente de todo lo demás. Unas simples estimaciones demuestran que las otras tres afirmaciones son falsas. **6.8.** El He(g) a 1000 K tiene una u_{cm} doble que a 250 K (cambio de T a $4T$ en la Ecuación 6.20). A 250 K, la u_{cm} del $H_2(g)$ es mayor que la del He(g) en un factor $\sqrt{2}$ (cambio de M a $^1/_2\, M$ en la Ecuación 6.20). El factor 2 del primer caso excede al factor $\sqrt{2}$ del segundo. Por tanto, el He(g) a 1000 K tiene mayor u_{cm} que el $H_2(g)$ a 250 K. **6.9.** Las respuestas correctas son **(a)** y **(c)**. La energía cinética media de las moléculas del gas depende solamente de T, y la masa de 0,50 mol de He es la misma que la de 1,0 mol de H_2 (para dos cifras significativas). **6.10.** Escriba la Ecuación (6.14) en la forma: $R = MP/dT$. Sustituya las masas molares, P = 1 atm (exactamente), $T = 293{,}2$ K, y los datos de densidad. Obtenga los tres valores de R y vea su coincidencia con la constante de los gases: $R = 0{,}08206$ L atm mol^{-1} K^{-1}. Por orden creciente de proximidad al comportamiento de gas ideal: OF_2 ($R = 0{,}0724$) < NO ($R = 0{,}08194$) < O_2 ($R = 0{,}08200$).

CAPÍTULO 7

Evaluación de conceptos 7.1. La explosión de la dinamita en una cueva subterránea es una buena aproximación a un sistema aislado. La valoración de un ácido con una base es un sistema abierto. Un cilindro lleno de vapor de agua, en una máquina de vapor, con todas sus válvulas cerradas es un sistema cerrado. **7.2.** Principio básico: Ley de conservación de la energía. Suposiciones: No hay pérdida de calor a los alrededores, densidad y calor específico del $H_2O(l)$ independiente de T. Como la masa del agua caliente es doble de la del agua fría, la diferencia inicial de temperatura, 60,00 °C, se reparte entre los 40,00 °C de calentamiento del agua fría y los 20,00 °C de enfriamiento del agua caliente, temperatura final = 50,00 °C. **7.3.** El ΔT de una masa dada de sustancia, es inversamente proporcional a su calor específico; por tanto, el objeto con menor ΔT tiene el mayor calor específico. La segunda cuestión requiere plantear la diferencia entre las entalpías de transición de las formas sólida y líquida del agua. La entalpía de fusión del hielo es menor que la entalpía de vaporización del líquido. Esto significa que la cantidad de calor necesaria para vaporizar el agua es mayor que para el hielo. **7.4.** Esto se consigue añadiendo una cantidad medida de una sustancia, cuyo calor de reacción es conocido. **7.5.** Este es un sistema cerrado. Como la presión disminuye mientras el volumen permanece constante, la temperatura debe haber disminuido. La energía interna del sistema disminuye. Por lo tanto, la energía transferida a través de los límites del sistema, fue en forma de calor. La dirección de la transferencia de energía fue del sistema a los alrededores. **7.6.** El globo se siente caliente porque la disolución de $NH_3(g)$ en $H_2O(l)$ es exotérmica, $q < 0$. El globo se encoje porque la atmósfera (alrededores) realiza trabajo sobre el sistema, $w > 0$. **7.7.** En la fila inferior T es uniforme a lo largo del objeto mientras que en la fila superior, el objeto está más caliente en los extremos que en el interior. El calentamiento de la fila superior es irreversible; el proceso está lejos del equilibrio. La fila inferior representa el calentamiento reversible; quitar una pequeña cantidad de calor puede significar el cambio de calentamiento a enfriamiento. **7.8.** La entalpía es una función de estado. Cuando en un proceso el sistema vuelve a su estado inicial, H vuelve a su valor en el estado inicial, significando que $\Delta H = 0$. **7.9.** La variación de entalpía de la formación de 1 mol de $C_2H_2(g)$ a partir de sus elementos está representada en la línea superior; la de formación de 1 mol de $C_2H_4(g)$ es la siguiente línea. Ambas líneas están por encima de la línea discontinua que representa $\Delta H = 0$. La formación de 1 mol de $C_2H_6(g)$ tiene $\Delta H < 0$ (primera línea por debajo de la discontinua). El valor de $\Delta H°$ para la reacción de interés es la distancia entre la primera y la tercera líneas. **7.10.** Sí se puede. Los datos que se necesitan son las capacidades caloríficas en función de T. El procedimiento se muestra en la Figura 7.16.

CAPÍTULO 8

Evaluación de conceptos 8.1. La longitud de onda de la luz roja es alrededor de 700 nm (*véase* la Figura 8.3). Como la frecuencia y la longitud de onda son inversamente proporcionales, al duplicar ν, la λ se hace la mitad. La luz de frecuencia doble tendrá una longitud de onda de 350 nm, que cae en el ultravioleta cercano, no visible al ojo humano. **8.2.** Estudiando el espectro de emisión después de una colisión, los científicos esperan identificar los elementos presentes en el cometa y también sobre la superficie de Júpiter. **8.3.** La longitud de onda umbral es 91,2 nm. La luz de 70,0 nm produce electrones más energéticos que la luz de 80,0 nm. Cada fotón produce un electrón, y el número de electrones producidos depende de la intensidad de la luz (número de fotones), con tal que su longitud de onda sea menor que la longitud de onda umbral. **8.4.** La transición de $n = 1$ a $n = 4$ corresponde a la mayor ΔE, pero representa la *absorción* de un fotón, no la emisión. Se emiten fotones en las otras dos transiciones, de las cuales, la de $n = 4 \longrightarrow n = 2$ corresponde a la mayor ΔE, y por tanto a la menor longitud de onda. **8.5.** Si las longitudes de onda son iguales, también los momentos son iguales (Ecuación 8.10). La velocidad del protón tendrá que ser 1/2000 veces menor que la velocidad del electrón (es decir, $m_p \times u_p = m_e \times u_e$, y $u_p = u_e \times m_e/m_p = u_e \times 1/2000$). **8.6.** El estado $n = 2$ tiene un máximo a una distancia $^1/_4$ de la longitud respecto a ambos extremos de la caja, que corresponde a los máximos de probabilidad de encontrar a la partícula en esos puntos. **8.7.** Un orbital con tres nodos angulares tiene $l = 3$; se trata de un orbital f. Un nodo radial hacen un total de cuatro nodos, y puesto que el número total de nodos es $n - 1$, n debe ser 5. El orbital es un $5f$. **8.8.** El compuesto es arsénico. Su estado fundamental es $4s^2 3d^{10} 4p^3$ con las flechas de los tres electrones apuntando en el mismo sentido, uno en cada caja. El anión se obtiene añadiendo una flecha más en una de las cajas $4p$, apuntando en sentido opuesto.

CAPÍTULO 9

Evaluación de conceptos 9.1. (a) Ne; **(b)** N^{3-} o P^{3-}; **(c)** Zn^{2+}, Cd^{2+}, o Hg^{2+}. **9.2.** Z_{ef} aumenta y el radio atómico disminuye cuando aumenta Z. El eje azul representa Z_{ef} y la línea azul, Z_{ef} en función de Z. El eje rojo representa el radio atómico y la línea

roja, el radio atómico en función de Z. **9.3. (a)** B (el primero del grupo 13); **(b)** Cl (en el extremo derecho del tercer período); **(c)** P^{3-} en el período 3, grupo 15 (fuertes repulsiones electrónicas en un anión de alta carga negativa); **(d)** Tl (al final del grupo 13) **9.4. (a)** C (el átomo más pequeño del grupo 14, al comienzo del grupo); **(b)** Kr (gas noble en el grupo 18); **(c)** Se (menor energía de ionización que el Br según la tendencia prevista; menor que el As, por la misma razón, como en la comparación del P y del S de la Sección 9.4). **9.5. (a)** grupo 17 (los átomos más pequeños de sus períodos); **(b)** grupo 2 (subcapa *ns* llena y sin afinidad por tomar un electrón más); **(c)** grupo 18 (gases nobles con todas las capas y subcapas cerradas). **9.6. (a)** escandio (el Sc^{3+} tiene configuración de gas noble); **(b)** teluro (el Te^{2-} tiene configuración de gas noble); **(c)** manganeso (el Mn^{2+} tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^5$). **9.7. (a)** talio; **(b)** nitrógeno; **(c)** rubidio; **(d)** yodo; **(e)** aluminio.

CAPÍTULO 10

Evaluación de conceptos 10.1. El primero y el último símbolo son aceptables; cada uno tiene seis puntos con dos desapareados. Los símbolos no aceptables tienen siete o cinco puntos. **10.2.** Los enlaces son todos covalentes, siendo uno de ellos, covalente coordinado. **10.3.** grupos 14, 15 y 16 (por ejemplo, los elementos C, N, O, P y S). **10.4. (a)** Br; **(b)** Be; **(c)** P. **10.5.** Si los enlaces covalentes entre los átomos suponen contribuciones iguales de todos los átomos unidos, no hay cargas formales. Si se forman enlaces covalentes coordinados, hay cargas formales. Un ion poliatómico debe tener al menos un átomo con carga formal, consistente con la carga del ion. **10.6.** Se pueden escribir dos posibles estructuras de Lewis. Una de ellas no tiene cargas formales. En la otra, uno de los átomos de O (el unido al H) tiene una carga formal de +1 y el otro tiene una carga formal de −1. La estructura con cargas formales se considera irrelevante y por eso, la estructura del CH_3CO_2H nunca se representa como un híbrido de resonancia. **10.7.** La estructura de la molécula de SO_2 se representa por: $\ddot{O}{=}\ddot{S}{=}\ddot{O}$, y por tanto, los enlaces azufre-oxígeno son enlaces dobles. **10.8.** El ICl_2^- es un anión *lineal* con cinco pares de electrones alrededor del átomo de I (AX_2E_3). El ICl_2^+ es un catión *angular* con cuatro pares de electrones alrededor del átomo de I (AX_2E_2). La diferencia de un par de electrones produce una geometría de grupos de electrones y una forma geométrica completamente diferentes. **10.9.**

$H_3C-\ddot{N}{=}C{=}\ddot{O}$ ⟷

La más satisfactoria

$H_3C-N{\equiv}C-\ddot{O}:$ ⟷ (+1) (−1)

$H_3C-\ddot{N}-C{\equiv}O:$ (−1) (+1)

La menos satisfactoria

10.10. En el NH_3 el par de electrones solitario sobre el átomo de N aleja la densidad electrónica de los átomos de H, creando un momento dipolar resultante bastante grande. En el NF_3 los átomos de F, muy electronegativos, alejan la densidad electrónica del átomo de N, produciendo enlaces N—F muy polares que contrarrestan el efecto del par solitario del N, resultando un momento dipolar mucho más pequeño. **10.11.** Tanto el catión NO_2^+ lineal como el anión NO_2^- angular, tienen resonancia en el doble enlace N—O. Sin embargo, los electrones en el catión NO_2^+ estarán más atraídos por el centro de cargas positivas, dando lugar a una distancia de enlace NO más corta en el NO_2^+ que en el NO_2^-.

CAPÍTULO 11

Evaluación de conceptos 11.1. El catión CH_3^+ es isoelectrónico con el BH_3 y tiene tres pares de electrones alrededor del átomo de C, con hibridación sp^2. En el anión CH_3^- hay cuatro pares de electrones, lo que sugiere hibridación sp^3 como en el CH_4. **11.2.** La hibridación sp^3d^2 corresponde a seis pares de electrones alrededor del átomo central. Análogo al PF_5, en el período anterior se puede encontrar el compuesto AsF_5. Ahora, imagine la adición de un F^- al AsF_5 para crear el $[AsF_6]^-$, que tiene seis pares de electrones alrededor del átomo de As y requiere hibridación sp^3d^2. **11.3.** Se pueden encontrar cinco grupos de electrones en la hibridación sp^3d, pero su distribución será formando una bipirámide trigonal. En las especies AX_5E se necesita una hibridación sp^3d^2. El par de electrones solitario se dirige hacia uno de los vértices del octaedro, y las restantes cinco posiciones determinan la geometría molécular; una pirámide cuadrada. **11.4.** Para completar los octetos de los átomos de N, hay que reservar un par solitario de electrones formar un doble enlace entre ellos mismos, y un enlace simple con un átomo de H. La hibridación de los átomos de N es sp^2. **11.5.** El ion H_2^+se forma al arrancar un electrón al H_2; para lo cual se necesita una energía mayor que para pasar un electrón σ_{1s} al OM σ_{1s}* en el estado excitado del H_2. Por otra parte, el orden de enlace en el H_2^+ es 0,5 y 0 en el estado excitado del H_2. El H_2^+ es una especie estable y el estado excitado del H_2 no lo es. **11.6.** No. Por ejemplo, el doble enlace en el C_2 se forma con dos enlaces π y ninguno de tipo σ (*véase* la Figura 11.26). **11.7.** La molécula NeO es isoelectrónica con el F_2 y debe tener un orden de enlace igual a 1. Podemos esperar que sea estable pero nunca se ha obtenido. **11.8.** En el HCO_2^- los tres átomos aportan orbitales *p* para el enlace π como en el ozono. En el anión NO_3^- los cuatro átomos aportan orbitales *p*. El enlace π deslocalizado en el HCO_2^-, es diferente del de NO_3^-. **11.9.** El GaN, una combinación de elementos del grupo 13 y del grupo 15, es un semiconductor; esta combinación es equivalente a un semiconductor del grupo 14, como el Si o el Ge.

CAPÍTULO 12

Evaluación de conceptos 12.1. Las fuerzas de dispersión de London y los enlaces de hidrógeno son ambos interacciones moleculares. En sustancias formadas por moléculas pequeñas, los enlaces de hidrógeno suelen ser dominantes. **12.2.** Como la bola cae más rápido en el aceite 10W, este aceite es menos viscoso que el aceite 40W. La viscosidad es inversamente proporcional a *T*, y para aplicaciones a bajas temperaturas, se prefiere el aceite más ligero (los más pesados pueden solidificar). En las regiones desérticas muy calurosas, se prefiere el aceite más pesado (40W) porque los ligeros se hacen tan fluidos que pueden perder sus propiedades lubricantes. La intensidad de las fuerzas intermoleculares está directamente relacionada con la viscosidad, y por tanto, el aceite más viscoso, 40W, tiene fuerzas intermoleculares más intensas. **12.3.** Debido a la diferente altitud (y presión barométrica) entre el lugar en las montañas de Suiza y la isla de Manhatan al nivel del mar, la temperatura de ebullición será más baja y el tiempo de cocción será más largo. **12.4.** En el NH_3 habrá enlaces de hidrógeno, pero en el N_2 no los hay, dando lugar a atracciones intermoleculares más fuertes y, por consiguiente, presiones de vapor más bajas, puntos de ebullición más altos y temperatura crítica más alta en el NH_3 que en el N_2. **12.5.** El mayor número de electrones del CCl_4 (mayor masa molar) hace que las atracciones intermoleculares (fuerzas de dispersión de London) superen el efecto de los enlaces polares del CH_3Cl. **12.6.** El rocío se forma en la condensación de $H_2O(g)$ a $H_2O(l)$ y la escarcha en la deposición de $H_2O(g)$ como $H_2O(s)$. Ambos procesos son exotérmicos y ceden calor a los alrededores; más calor en el caso de la deposición porque ΔH(deposición) = = ΔH(condensación) + ΔH(congelación). **12.7.** Los libros húmedos se colocan en una cámara fría y evacuada. La humedad de los libros se congela y el hielo que se forma se sublima a $H_2O(g)$. Este proceso evita calentarlos y supone el mínimo riesgo para los libros estropeados. **12.8.** Según la ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d$ sen θ, si la distancia extra recorrida por la onda difractada ($2d$ sen θ) permanece constante cuando *n* se duplica, la longitud de onda debe hacerse la mitad, de forma que $2n(\lambda/2) = n\lambda$. El múltiplo pedido es 1/2. **12.9.** La celdilla unidad centrada en las caras contiene cuatro moléculas de C_{60}. La celdilla unidad tiene cuatro huecos octaédricos y ocho tetraédricos ocupados por doce átomos de K. Según esta celdilla unidad la fórmula es $K_{12}(C_{60})_4$, y la fórmula molecular, $K_3(C_{60})$.

CAPÍTULO 13

Evaluación de conceptos 13.1. $3{,}011 \times 10^{23}$. **13.2.** Las concentraciones son independientes de la temperatura si se basan en la masa o en otras propiedades relacionadas con la masa e independientes de la temperatura, por ejemplo, el porcentaje en masa, la molalidad, la fracción molar y el porcentaje en moles. Las concentraciones basadas en los volúmenes, como el porcentaje en volumen y la molaridad, son dependientes de la temperatura. **13.3.** El HCl no se disocia en $C_6H_6(l)$ y la concentración de HCl en $C_6H_6(l)$ debe depender directamente de la $P_{HCl(g)}$ sobre la disolución. Por otra parte, el HCl(g) reacciona con el $H_2O(l)$ para producir H_3O^+ (aq) y Cl^-(aq). La relación entre $P_{HCl(g)}$ y las concentraciones acuosas de los iones es más compleja. **13.4.** Comience con $(P_A^\circ - P_A)/P_A^\circ = x_B$. Observe que $(P_A^\circ - P_A)/P_A^\circ =$ $= 1 - (P_A/P_A^\circ)$. Según la ecuación de Raoult, $P_A = x_A\, P_A^\circ$, que significa: $P_A/P_A^\circ = x_A$. Así se llega a la identidad $1 - x_A = x_B$. **13.5.** Esto sucede si ambos componentes de la disolución ideal tienen la misma presión de vapor. La presión de vapor de la disolución será independiente de la composición de la disolución y la línea será paralela al eje de composición. La posibilidad de que esto suceda no es muy grande pero se puede encontrar a una determinada temperatura, cuando las curvas de

presión de vapor de los dos líquidos se cruzan. **13.6.** Las semejanzas son que hay dos disoluciones diferentes, que el agua se transporta desde la más diluida a la más concentrada, y que el proceso continúa hasta que las dos disoluciones tienen la misma concentración. La principal diferencia es que el agua es transportada a través de la fase de vapor en la Figura 13.16(a), y través de una membrana semipermeable en la Figura 13.17. **13.7.** Si la Figura 13.19 se basara en el agua, en lugar de en otro disolvente, las dos curvas de fusión tendrían pendiente *negativa*, en lugar de positiva. Pero seguirían siendo el descenso del punto de fusión y el aumento del punto de ebullición. **13.8.** Cuando hay suficiente NaCl, el punto de congelación se puede rebajar hasta –21 °C que corresponde a la disolución saturada. Cualquier cantidad de soluto añadida después de este punto, quedará sin disolver y no tendrá efecto sobre el punto de congelación de la disolución.

CAPÍTULO 14

Evaluación de conceptos 14.1. En la reacción: $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$, la ve1ocidad de desaparición del $H_2(g)$ es tres veces mayor que la ve1ocidad de desaparición del $N_2(g)$; y la ve1ocidad de formación del $NH_3(g)$, es dos veces mayor que la ve1ocidad de desaparición del $N_2(g)$. **14.2.** Si las velocidades de reacción inicial e instantánea son inicialmente idénticas, y continúan así durante la reacción, el gráfico de concentración frente a tiempo debe ser una línea recta con pendiente negativa (*véase* la Figura 14.3). **14.3.** Si la reacción es de primer orden, la velocidad inicial se duplicará, y si es de segundo se cuadruplicará; por consiguiente, $1 <$ orden $(m) < 2$. O más precisamente, $2^m = 2{,}83$ y $m = 1{,}50$ (resuelva esta ecuación en m: $m \log 2 = \log 2{,}83$). **14.4.** Los cuatro gráficos se pueden representar en la misma hoja de papel. Por ejemplo, sea $[A]_0 = 3{,}0$ M y $k = 0{,}20\ s^{-1}$ la mayor de dos constantes, y $k = 0{,}10\ s^{-1}$ sería la pequeña. Los gráficos de concentración frente a tiempo deben parecerse a los de la Figura 14.5, pero después de comenzar en el mismo punto, $[A]_0 = 3{,}0$ M, el de mayor k tiene menor vida media y decrece más rápidamente que el otro. Los dos gráficos de ln k frente a t, son líneas rectas que comienzan en el mismo punto, $\ln [A]_0 = \ln 3{,}0 = 1{,}10$, y ambas tienen pendientes negativas, pero la pendiente mayor corresponde al mayor valor de k. **14.5. (a)** Si la representación es lineal, la reacción es de orden cero; **(b)** Observe los sucesivos períodos de vida media. Si $t_{1/2}$ es constante, la reacción es de primer orden; **(c)** Observe los sucesivos períodos de vida media. Si $t_{1/2}$ se dobla cada vez, la reacción es de segundo orden. **14.6. (a)** Esta situación puede darse. La reacción es exotérmica (*véase* la Figura 14.10). **(b)** Esta situación puede darse y la reacción es endotérmica (imagine que gira de izquierda a derecha el perfil de la reacción en la Figura 14.10). **(c)** Esta situación no puede darse; la E_a de una exotérmica no puede ser menor que ΔH. **(d)** Esta situación puede darse; la única diferencia es que no hay calor de reacción. **(e)** Esta situación no puede darse; la E_a no puede ser negativa. **14.7.** Considere esta ecuación de la Figura 14.12: $E_a = R \times$ (–pendiente de ln k frente $1/T$). Cuanto mayor sea el valor de E_a, mayor será la pendiente del gráfico y más rápidamente cambiará la velocidad de reacción con la temperatura. **14.8.** Los medios no son iguales. El aumento de la velocidad de reacción causado por la presencia de un catalizador es debido a un diferente mecanismo de reacción que disminuye la barrera de reacción. El aumento de la velocidad de reacción causado por un aumento de temperatura es debido a que hay más moléculas con energía cinética mayor que la barrera; y ocurren más colisiones por unidad de tiempo.

CAPÍTULO 15

Evaluación de conceptos 15.1. (a) representa el equilibrio de fases de solubilidad; **(b)** equilibrio de fases; **(c)** equilibrio químico.

15.2. $Q = \dfrac{a_{Cu^+(aq)}a_{H_2(g)}}{a_{Cu(s)}a^2_{H^+(aq)}} = \dfrac{[Cu^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}.$

15.3. Sustituya $[B] = 54 - [A]$ y el valor dado de K en la expresión: $K = [B]/[A]$, y obtenga [B] y [A]. Si $K = 0{,}02$ entonces, [A] (círculos blancos) = 53 y [B] (círculos negros) = 1. Si $K = 0{,}5$ entonces, [A] = 36 y [B] = 18. Si $K = 1$, [A] = [B] = 27. **15.4.** Si $K > 1$ para la segunda reacción, la K de la primera será la mayor de las dos, pero si $K < 1$ para la segunda reacción, la K de la primera será la menor de las dos. **15.5.** La inversa de la reacción dada (invierta el valor de K). A esta ecuación súmele $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$; el CO(g) se cancela y la reacción total es la que se busca; su valor de K es la razón de los otros dos valores de K. **15.6.** La ecuación ajustada es suficiente para determinar los productos de una reacción que transcurre completamente. Si la reacción es reversible y se alcanza un estado de equilibrio, se precisa conocer el valor de K. **15.7. (a)** Incorrecto: se requeriría que el $CO_2(g)$ y el $H_2O(g)$ se consumieran completamente, lo cual es imposible con $K_p = 10{,}0$. **(b)** Incorrecto: sería una violación de la ley de conservación de la masa. **(c)** Incorrecto: se requeriría el consumo de algo de $CO_2(g)$, pero el sentido del cambio neto será en sentido directo. **(d)** Correcto: es el resultado del cambio en el sentido directo. **(e)** Incorrecto: se dan suficientes datos para calcular la composición de la mezcla en equilibrio. **15.8.** Aunque la presión aumente por efecto de la adición de un gas inerte, la reacción se desplazará hacia la derecha porque el volumen del reactor disminuye. **15.9. (a)** Verdadero. Se formará más $H_2(g)$ a expensas del $H_2S(g)$ y $CH_4(g)$. **(b)** Falso. Un gas inerte no afecta al equilibrio en condiciones de volumen constante. **(c)** Verdadero. K cambia con T y con ella la composición de la mezcla en equilibrio. **(d)** Incierto. Las presiones parciales de $H_2S(g)$ y $CH_4(g)$ aumentarán porque la reacción neta tiene lugar hacia la izquierda, pero el aumento de las presiones parciales de $CS_2(g)$ y $H_2(g)$ al estar estos dos gases confinados en un volumen menor, será parcialmente compensado desplazándose el equilibrio hacia la izquierda. **15.10.** El equilibrio se desplaza en el sentido directo, reacción es endotérmica. El estudiante B, manteniendo el matraz, estimula el flujo de calor hacia la mezcla en reacción, y probablemente conseguirá un mayor rendimiento de producto.

CAPÍTULO 16

Evaluación de conceptos 16.1. (a) Es un par conjugado ácido/base; el HCO_3^- puede transferir un protón a una base (por ejemplo, OH^-) transformándose en CO_3^{2-}, y el CO_3^{2-} puede reaccionar con un ácido (por ejemplo, H_3O^+) para restaurar el HCO_3^-. **(b)** No es un par conjugado ácido/base; el SO_4^{2-} puede producirse a partir de HSO_3^- solamente por oxidación, pero no mediante una reacción ácido-base. **(c)** No es un par conjugado ácido/base; es un par de ácidos no relacionados. **(d)** Si. **(e)** No. **16.2.** Con la definición, $pH = \log [H_3O^+]$, la mayoría de las disoluciones tendrían valores negativos del pH. Es más conveniente incorporar el signo negativo en la definición que llevarlo en los valores individuales del pH. Con $pH = -\ln [H_3O^+]$, se perdería la correspondencia entre el pH y la potencia de diez en la notación científica de la concentración. (Esta fue la idea inicial al establecer el concepto de pH.) **16.3.** Una disolución concentrada de un ácido débil puede tener un pH menor que una disolución diluida de un ácido fuerte. Por ejemplo, el pH de una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,10 M se calcula en el Ejemplo 16.6, como pH = 2,89, que es menor que el pH de una disolución de HCl 0,0010 M. **16.4.** La disolución más ácida se encuentra en la botella etiquetada $K_a = 7{,}2 \times 10^{-4}$. La botella etiquetada $K_a = 1{,}9 \times 10^{-5}$ contiene el ácido con mayor pK_a.
16.5. Las ecuaciones relevantes son:
$^+NH_3CH_2CH_2NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
$H_3O^+(aq) + NH_2CH_2CH_2NH_3^+(aq)$ p$K_1 = 6{,}85$
y $NH_2CH_2CH_2NH_3^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
$H_3O^+(aq) + NH_2CH_2CH_2NH_2(aq)$ p$K_2 = 9{,}92$. A partir de la Ecuación (16.18), los valores de las constantes de disociación de las bases son:
$pK_{b_1} = 14{,}00 - 9{,}92 = 4{,}08$ y $pK_{b_2} = 14{,}00 - 6{,}85 = 7{,}15$.
Las reacciones de disociación de las bases son:
$NH_2CH_2CH_2NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$
$NH_2CH_2CH_2NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$ $pK_{b_1} = 4{,}08$
y $NH_2CH_2CH_2NH_3^+$ (aq) $+ H_2O(l) \rightleftharpoons$
$^+NH_3CH_2CH_2NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$ $pK_{b_2} = 7{,}15$
$^+NH_3CH(CH_3)COOH + H_2O \rightleftharpoons$
$^+NH_3CH(CH_3)COO^- + H_3O^+$ p$K_a = 2{,}34$
$^+NH_3CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons$
$NH_2CH(CH_3)COO^- + H_3O^+$ p$K_a = 9{,}87$
$pK_{b_1} = 14{,}00 - 2{,}34 = 11{,}66$; $pK_{b_2} = 14{,}00 - 9{,}87 = 4{,}13$
$NH_2CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons$
$^+NH_2CH(CH_3)COO^- + OH^-$ $pK_{b_1} = 4{,}13$
$^+NH_3CH(CH_3)COO^- + H_2O \rightleftharpoons$
$^+NH_3CH(CH_3)COOH + OH^-$ $pK_{b_1} = 11{,}37$.
16.6. Considere el HPO_4^{2-} que puede actuar como un ácido: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) +$ $+ PO_4^{3-}(aq)$, $K_a = 4{,}2 \times 10^{-13}$ o como una base: $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq)$ $K_b = K_w/K_a = 1{,}00 \times 10^{-14}/4{,}2 \times 10^{-13} = 2{,}4 \times 10^{-2}$. Como K_b es mucho mayor que K_a, el $HPO_4^{2-}(aq)$ es básico. Análogamente, el $H_2PO_4^-(aq)$ es ácido. Por tanto, dependiendo de los valores de K, los iones en disolución acuosa pueden tener valores de pH que van desde ácido a neutro o a básico. **16.7.** Se puede esperar que el pK_a del *orto*- clorofenol sea menor que el del fenol por el efecto de atracción de electrones del átomo de Cl. El valor del p$K_a = 8{,}55$ puede compararse con el del fenol que es 10,00. **16.8.** Dibuje tres átomos de Br unidos por un enlace simple a un átomo de Fe(III) en el que también hay un par de electrones solitarios: Br_3Fe. Imaginemos ahora que una molécula de Br_2 se disocia en los iones Br^+ y Br^-. El ion Br^+ es deficiente en electrones, un ácido de Lewis, se une al par de electrones solitarios del Fe(III), una base de Lewis, formando $[FeBr_4]^+$. El producto final es $[FeBr_4]^+\,Br^-$.

CAPÍTULO 17

Evaluación de conceptos 17.1. (a) No; el NH_4Cl dismimuye el pH por el efecto del ion común. **(b)** Si; pero solo ligeramente. La dietilamina es una base algo más fuerte que el amoníaco, pero solo se ha añadido una cantidad pequeña. **(c)** No; el HCl es un ácido fuerte que neutralizará parte del NH_3, resultando una disolución acuosa de NH_3 y NH_4Cl. **(d)** No; como el NH_3(aq) añadido está más diluido que 0,10 M, la disolución resultante es 0,075 M en NH_3(aq). **(e)** Si; el $Ca(OH)_2$(s) es una base fuerte. **17.2.** Ácido benzoico/benzoato en la razón 1:2. **17.3. (a)** Amarillo; un pH bajo. **(b)** Amarillo; se forma una disolución reguladora CH_3COOH/CH_3COO^- pero su pH es alrededor de 5. **(c)** Amarillo; el tampón neutraliza completamente la pequeña cantidad de OH^- añadido. **(d)** Rojo; se excede la capacidad del tampón y la disolución se hace básica. **17.4.** La opción **(c)**, es la correcta; 0,60 mol de $NaCH_3COO$ convierten todo el HCl en CH_3COOH, produciendo una disolución reguladora de $pH \approx 4$. Las opciones **(a)** y **(b)**, no tienen prácticamente efecto sobre el pH, y la opción **(d)** neutralizará el 80% del ácido, la cantidad de ácido fuerte remanente producirá un $pH \approx 1$. **17.5.** Esta es la valoración de una base débil que se disocia en dos etapas. La curva de la valoración comenzará con un pH moderadamente alto; el pH disminuirá durante la valoración y habrá dos puntos de equivalencia. En general, la curva se parecerá a la de la Figura 17.13, pero girada de arriba abajo. Las dos regiones tampón y los valores de $pH = pK_b$ estarán en los segmentos de la curva entre los dos puntos de equivalencia. **17.6. (a)** Seis especies: K^+, H_3O^+, I^-, CH_3COO^-, OH^-, CH_3COOH. **(b)** Más abundante, K^+, (el ion espectador en mayor concentración); 2° más abundante, CH_3COO^-, (producido en la neutralización de las ¾ partes del CH_3COOH). **(c)** Menos abundante, OH^-, (la disolución final es ácida, por lo tanto, $[OH^-] < 10^{-7}$ M); 2° menos abundante, H_3O^+, (la disolución final es un tampón con $pH \approx 5$).

CAPÍTULO 18

Evaluación de conceptos 18.1. Debido al gran exceso de MgF_2(s), la disolución permanecerá saturada aunque el volumen de la disolución se duplique; la $[Mg^{2+}]$ permanece constante. **18.2.** El MgF_2 y el AgCl son insolubles, con $K_{sp} = 5{,}3 \times 10^{-9}$ y $K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10}$, respectivamente. Como los valores de K_{sp} para el $CaCl_2$ y el AgF no se encuentran en las tablas, se puede suponer que son solubles. **18.3.** No es relevante. La única condición es que el $AgNO_3$(aq) debe ser suficientemente concentrado para realizar la precipitación sin diluir excesivamente la disolución en la que se produce la precipitación. **18.4.** Afectará más a la solubilidad del CaF_2. La formación de F^- es debida al ácido débil HF que se hidroliza, y cuyo equilibrio de hidrólisis puede cambiar por la adición de un ácido o una base. **18.5. (a)** A pH = 10,00; $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M y $[Mg^{2+}] = 1{,}8 \times 10^{-3}$ M, un resultado muy posible. **(b)** A pH = 5,00; $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-9}$ M y $[Mg^{2+}] = 1{,}8 \times 10^{7}$ M, un resultado imposible. La situación aquí es que a pH = 5,00 la disolución no es de $Mg(OH)_2$. Es una disolución de $MgCl_2$(aq), y $[Mg^{2+}]$ en esta disolución depende de la solubilidad del $MgCl_2$. **18.6.** Como era de esperar, con $[Cl^-] = 0{,}0039$ M, la solubilidad molar del AgCl(s) es menor que en agua pura por el efecto del ion común. A altas concentraciones de Cl^-(aq), el AgCl se hace más soluble por la formación del ion complejo: $AgCl(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow [AgCl_2]^-(aq)$. **18.7.** El Pb^{2+}(aq) está presente por la formación del $PbCrO_4$(s) amarillo; el Hg_2^{2+}(aq) no está porque el test para este ion ha sido negativo; la presencia de Ag^+(aq) no es segura porque el test para este ion no se ha realizado. **18.8.** Hay que considerar la formación del $Pb(OH)_3^-$ en disolución, $K_f = 3{,}8 \times 10^{14}$. **18.9.** No funcionará porque ambos iones precipitan: $(NH_4)_2CO_3$, H_2S(aq) y NaOH(aq); no funcionará porque no precipita ningún ion: HNO_3(aq) y NH_3(aq). El HCl(aq) funcionará porque el $CuCl_2$ es soluble en agua y el AgCl no.

CAPÍTULO 19

Evaluación de conceptos 19.1. No, espontáneo y no espontáneo se refiere a la termodinámica de un proceso, no a la cinética. Un proceso no espontáneo no se producirá sin intervención externa, y una reacción espontánea no es necesariamente rápida; puede tener lugar lentamente. **19.2.** Duplicar el volumen del gas en la Figura 19.1, es equivalente a duplicar la longitud de la caja, de L a $2L$, en la Figura 19.3a. La expansión del gas en la Figura 19.1 parece ser debida a la tendencia a ocupar todo el volumen disponible. La expansión del gas puede también explicarse como la tendencia de la energía del sistema a distribuirse en el mayor número posible de niveles de energía en la caja $2L$ respecto a los de la caja L. **19.3.** La representación de ΔH en función de T es una línea recta con una ligera pendiente (positiva o negativa) en la región de energías negativas. La línea $T\Delta S$, en la misma región, tiene una pendiente negativa muy pronunciada e intersecta a la línea ΔH. La distancia entre las dos líneas $(\Delta H - T\Delta S)$ representa a ΔG. En el punto de intersección, $\Delta G = 0$, y a las T por debajo de la intersección $\Delta G < 0$, y por encima de la intersección, $\Delta G > 0$. **19.4.** $G° = 326{,}4$ kJ mol^{-1} significa que la variación de energía Gibbs para el sistema es 326,4 kJ cuando 3 mol de O_2 se convierten en 2 mol de O_3. Si solo reaccionan 1,75 mol de O_2 entonces, la variación de energía Gibbs del sistema es: (326,4 kJ/3 mol de O_2) × (1,75 mol de O_2) = 190,4 kJ. **19.5.** H_2O(l, 1 atm) $\rightleftharpoons$ H_2O(g, 1 atm), es un proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, como puede verse en la Figura 19.9. Por debajo de 100 °C está favorecida la condensación de H_2O(g, 1 atm) y a 100 °C (el punto de ebullición normal), la condensación y la vaporización estan en equilibrio y $\Delta G = 0$. A 120 °C predomina la vaporización, $\Delta G < 0$, y $T\Delta S > \Delta H$.

CAPÍTULO 20

Evaluación de conceptos 20.1. En el ánodo, el Zn(s) se oxida a Zn^{2+}(aq), y para compensar las cargas, el NO_3^-(aq) entra desde el puente salino. En el cátodo, el Cu^{2+}(aq) se reduce a Cu(s), y para compensar las cargas, el K^+(aq) entra desde el puente salino. **20.2.** No hay cambios en la masa de los electrodos inertes de Pt(s); una ganancia en masa sobre el electrodo de Cu(s) por la semirreacción: $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$, y una pérdida de masa en el electrodo de Zn(s) por la semirreacción: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$. **20.3.** Las condiciones de estado estándar para el ClO_4^-(aq) y H^+(aq) son $a \approx 1$ M; y para el Cl_2(g), $a = 1$ bar ≈ 1 atm; para el H_2O(l), $a = 1$. **20.4.** La celda con $E° > 0$ evoluciona hacia la formación de más productos. También se produce una reacción neta cuando $E° < 0$, pero en el sentido opuesto; las concentraciones del lado izquierdo de la ecuación aumentan y las del lado derecho disminuyen, hasta que se alcanza el equilibrio. **20.5.** $E_{cel} = E°_{cel}$ si todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, pero también para cualquier juego de concentraciones que hagan $Q = 1$ en la Ecuación (20.18). **20.6.** El precipitado es $PbSO_4$(s), por consiguiente, se ha reducido $[Pb^{2+}]$ en el compartimento anódico y ha aumentado el valor de E_{cel} de forma que $E_{cel} > E°_{cel}$. **20.7.** El diagrama de la celda Pt(s)|Cl_2(g, 1 atm)|Cl^-(0,50 M)‖Cl^- (0,10 M)‖Cl_2(g, 1 atm)|Pt(s), tiene como reacción neta: Cl^- 0,50 M (aq) $\longrightarrow$ Cl^- 0,10 M (aq) y $E_{cel} = -0{,}0592\ V \times \log (0{,}10/0{,}50) = 0{,}041$ V. **20.8.** En el electrodo de calomelanos, el potencial de reducción depende del potencial del cloruro. Por tanto, el potencial de reducción estándar del electrodo de calomelanos tiene una concentración de cloruros diferente de la del electrodo de calomelanos saturado. **20.9.** Las pilas secas y las baterías de plomo en medio ácido funcionan hasta que las concentraciones de reactivos y productos alcanzan sus valores de equilibrio, donde ΔG y E_{cel} se anulan. Esto no sucede en las celdas de combustible, donde se añade continuamente el combustible. **20.10.** Pueden utilizarse tanto el Al como el Zn, porque son más activos que el Fe; el Ni y el Cu son menos activos y no pueden utilizarse.

CAPÍTULO 21

Evaluación de conceptos 21.1. El AlF_3 tendrá el punto de fusión más alto. **21.2.** Los iones Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+ tienen densidades de carga relativamente bajas y pueden estabilizar mejor aniones poliatómicos grandes como el NO_2^-. Como el ion Li^+ tiene una densidad de carga muy alta y mucho poder polarizador, puede ayudar cinéticamente a la descomposición de aniones poliatómicos, como el NO_3^- y NO_2^-, en aniones más pequeños como el O^{2-}. Las ecuaciones químicas ajustadas para estas reacciones son: $MNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MNO_2(s) + {}^1/_2\,O_2(g)$ (M = Na, K, Rb, Cs); $2\,LiNO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Li_2O(s) + 2\,NO_2(g) + {}^1/_2\,O_2(g)$. **21.3.** La hibridación del Be cambia de sp a sp^2 y a sp^3 cuando se pasa del $BeCl_2$ al $(BeCl_2)_2$ y al $(BeCl_2)_n$ y la geometría alrededor del átomo de Be cambia de lineal, a trigonal plana y tetraédrica. **21.4.** Una posible reacción es que el Mg(s) se oxide a MgO(s) y el CO_2(g) se reduzca a C(s), es decir, $2\,Mg(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) + C(s)$. **21.5.** Todos los carbonatos del grupo 2, MCO_3, excepto el de berilio conducen a los correspondientes óxidos (MO) por calentamiento; *véase* la Ecuación (21.11). Un posible método para preparar el BeO es quemar Be(s) en O_2. **21.6.** El pequeño tamaño del Be^{2+} impide que se coordinen seis moléculas de agua alrededor del ion Be^{2+}, mientras que esto sucede fácilmente alrededor del ion Mg^{2+}. **21.7.** El litio y el magnesio forman iones, Li^+ y Mg^{2+}, que tienen altas densidades de carga y poder polarizador. Presumiblemente, cuando se forman estos iones sus densidades de carga son suficientemente grandes para estabilizar el anion N^{3-}. Las ecuaciones químicas ajustadas para estas

reacciones son: 3 Li(s) + $^1/_2$ N_2(g) → Li_3N(s); 3 Mg(s) + N_2(g) → Mg_3N_2(s). **21.8.** La estructura del $B_2H_2(CH_3)_4$ es análoga a la del diborano (Figura 21.11a) con dos átomos puente de H y cuatro grupos metilo (—CH_3) en las posiciones terminales. **21.9.** El AlF_3 es un compuesto deficiente en electrones que en presencia de iones F^-, del KF, forma $[AlF_4]^-$. El BF_3 es un ácido de Lewis más fuerte que el AlF_3 y se apodera del ion F^- del $[AlF_4]^-$. El resultado es: $[AlF_4]^- + BF_3 \longrightarrow AlF_3 + [BF_4]^-$. **21.10.** Determine $\Delta H°$ para cada reacción con la Ecuación (7.21), la única diferencia es sustituir 1 mol de CO_2 en la Ecuación (21.29) por 1 mol de CO en la Ecuación (21.30). La diferencia en el calor de reacción es −110,5 kJ/mol de CO(g) − [−393,5 kJ/mol de CO_2(g)] = 283 kJ. La reacción (21.30) libera 283 kJ menos de calor que la reacción (21.29). **21.11.** *Véase* el apartado del Si en la Sección 21.5 e imagine una cadena de tetraedros comenzando con SiO_4^{4-} e incrementando la cadena en incrementos de SiO_3^{2-}, obteniendo SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_4O_{13}^{10-}$, $Si_5O_{16}^{12-}$, $Si_6O_{19}^{14-}$. Ahora doble la cadena para formar un anillo hexagonal, eliminando un O^{2-} entre los dos extremos de la cadena (similar a la estructura de la Figura 21.31c). El resultado es el anión $Si_6O_{18}^{12-}$. En el berilo, 3 Be^{2+} y 2 Al^{3+} proporcionan las 12 cargas positivas que son necesarias. **21.12.** El O_2(g) disuelto en Sn^{2+}(aq) es capaz de oxidar el Sn^{2+} a Sn^{4+}. La siguiente reacción espontánea reduce el estaño (IV) a estaño (II): $Sn^{4+}(aq) + Sn(s) \longrightarrow 2\,Sn^{2+}(aq)$; $E°_{cel}$ = = 0,154 V − (−0,137 V) = 0,017 V . Por tanto, mientras haya Sn(s) presente, el Sn^{2+}(aq) se mantendrá con poco o nada Sn^{4+}(aq) presente.

CAPÍTULO 22

Evaluación de conceptos 22.1. La mayor diferencia de EN y la menor distancia de enlace entre el Xe y el F, comparada con el Xe y el Cl, hacen del XeF_2 una molécula más estable que el $XeCl_2$. **22.2.** Los iones no tienen la misma forma. El ICl_2^+ (AX_2E_2 en la notación de la teoría RPECV) tiene una geometría de grupos de electrones tetraédrica y la forma molecular es angular. El ICl_2^- (AX_2E_3 en la notación de la teoría RPECV) tiene una geometría de grupos de electrones bipiramidal trigonal, y la forma molecular es lineal. **22.3.** El $CuSO_4$(aq) produce Cu(s) en el cátodo de Pt y O_2(g) en el ánodo de Pt, mientras que el NaI(aq) produce I_2 en el ánodo e H_2(g) en el cátodo. Las otras tres disoluciones, H_2SO_4(aq), NaOH(aq) y KNO_3(aq) producen H_2(g) en el cátodo y O_2(g) en el ánodo. **22.4.** El O_3 y el O_3^- tienen ambos forma angular. Las estructuras de Lewis de estas especies sugieren que el átomo central de O tiene una hibridación sp^2 en el O_3 y sp^3 en el O_3^-; por tanto, los ángulos de enlace ideales son 120° para el O_3 y 109° para el O_3^-. Experimentalmente se demuestra que los ángulos de enlace O—O—O de estas dos especies moleculares son mucho más próximas entre sí: 117° en el O_3(g) y 114° en el KO_3(s). Los resultados experimentales sugieren que la teoría del enlace de valencia no es del todo adecuada para describir el enlace del O_3 y del O_3^-, y que la aproximación de orbitales moleculares es más adecuada. (Según la teoría de orbitales moleculares, el electrón extra del O_3^- ocupa un orbital antienlazante. Como resultado, el enlace oxígeno-oxígeno del O_3^- es ligeramente más largo que en el O_3, pero sin afectar significativamente al ángulo de enlace). **22.5.** El Cl del OCl_2 muestra un carácter más positivo (color azul) que el F del OF_2 porque el Cl es mucho menos electronegativo que el F. **22.6.** Las fórmulas estructurales de los ácidos fosfórico y fosforoso son: $OP(OH)_3$ y $HPO(OH)_2$, respectivamente. **22.7.** El átomo de Br es mayor que el de Cl. Un átomo central de P puede acomodar solamente cuatro átomos de Br, formando un ion PBr_4^+ tetraédrico. El mismo átomo central de P puede acomodar cuatro átomos de Cl, formando un ion PCl_4^+ tetraédrico, o seis átomos de Cl, formando un ion PCl_6^- octaédrico.

CAPÍTULO 23

Evaluación de conceptos 23.1. La configuración electrónica del Fe es $[Ar]3d^64s^2$ y la del Fe^{3+} es $[Ar]3d^5$. La subcapa $3d^5$ está medio llena siendo especialmente estable. El cobalto ($[Ar]3d^74s^2$) y el níquel ($[Ar]3d^84s^2$) deben perder cuatro y cinco electrones, respectivamente, para tener una subcapa 3*d* medio llena. En su lugar, pierden simplemente los dos electrones 4*s*. **23.2.** En ambos se reducen compuestos metálicos a metal libre, frecuentemente de sus propias menas. La pirometalurgia emplea altas temperaturas, produce metales impuros que luego deben ser afinados y genera emisiones gaseosas y residuos sólidos. La hidrometalurgia incluye la lixiviación de los iones metálicos deseados en disolución acuosa, seguida de una reducción química o electroquímica al metal. Se utilizan temperaturas bajas, se eliminan prácticamente las emisiones gaseosas pero se generan residuos en disolución líquida. **23.3.** $Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(s) + 3\,H_2O(g)$. **23.4.** El anión $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ está formado por tres estructuras tetraédricas alineadas alrededor del esqueleto: Cr—O—Cr—O—Cr. El átomo central de Cr de este esqueleto está unido a otros dos átomos de O, y los átomos de Cr de los extremos a otros tres átomos de O, para completar los 10 átomos de O. El E.O. del Cr es +6 y el del O es −2 (teniendo en cuenta la carga 2− del anión). Los polisilicatos (*véase* la Figura 21.31) y los polifosfatos (*véase* la Figura 22.22) son iones similares. **23.5.** El grupo CO del $Fe(CO)_5$ es una molécula neutra; la suma de los E.O. del C y del O es cero, y el E.O. del Fe también es cero. **23.6.** El Au ($Z = 79$, grupo 11) tiene la configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$; los electrones que se pierden al formar el Au^{3+} son el 6*s* y dos de la subcapa 5*d*, resultando $[Xe]4f^{14}5d^8$. **23.7.** Los cinco pares de electrones alrededor del ion central, Cd^{2+}, en el $[CdCl_5]^{3-}$ son consistentes con la geometría molecular bipiramidal trigonal (*véase* la Tabla 10.1).

CAPÍTULO 24

Evaluación de conceptos 24.1. Solo hay una posibilidad para un complejo de coordinación seis, $[AlCl_3(H_2O)_3]$, que es un no electrolito, no conduce la electricidad y no precipita con $AgNO_3$(aq). Hay tres posibilidades para los complejo de coordinación cuatro: $[AlCl(H_2O)_3]Cl_2$, $[AlCl_2(H_2O)_2]Cl\cdot H_2O$ y $[AlCl_3(H_2O)]\cdot 2\,H_2O$. Las dos primeras se pueden diferenciar por medidas de conductividad, la primera es mejor conductora. La tercera no puede distinguirse del complejo de coordinación seis por el método de Werner. **24.2.** Tres átomos de N pueden donar un par de electrones, por lo que el ligando es tridentado. **24.3.** La fórmula del compuesto de coordinación es $K_3[FeBr_2Cl_2(OH)_2]$ y su nombre es: dibromodicloro dihidroxoferrato(III) de potasio. **24.4.** Como en los modelos al margen, la sustitución de un cuarto Cl^- en el *mer*-isómero conduce a tener todos los ligandos en el mismo plano, pero este isomero no se obtiene por sustitución de un cuarto Cl^- en el *fac*-isómero. **24.5.** Las estructuras **(a)** y **(d)** son idénticas y son isómeros geométricos de **(b)**, **(c)** y **(e)**. Las estructuras **(e)** y **(c)** son enantiómeros, y **(b)** y **(e)** son idénticas. **24.6.** **(i)** 4 **(ii)** 3 **(iii)** 5 **(iv)** 2 **(v)** 1. **24.7.** Ambos ligandos forman quelatos, pero mientras el $[Cr(EDTA)]^-$ lo hace en una sola etapa, el $[Cr(en)_3]^{3+}$ requiere tres etapas. El parámetro β_1 para el $[Cr(EDTA)]^-$ es mucho mayor que β_1 o β_2 del $[Cr(en)_3]^{3+}$, pero la constante de formación acumulativa, β_3 (o K_f) del $[Cr(en)_3]^{3+}$, será similar a β_1 (o K_f) del $[Cr(EDTA)]^-$.

CAPÍTULO 25

Evaluación de conceptos 25.1. En la desintegración radiactiva acompañada de un cambio de Z, se produce un nuevo elemento. Esto ocurre en las emisiones α, β^- y β^+ y en la captura de electrones. Si no hay cambio de Z, (emisión de rayos γ), el elemento sigue siendo el mismo. **25.2.** El francio, un elemento radiactivo, se produce en las series de desintegración de elementos pesados y se encuentra solo acompañando a otros productos de desintegración, no aparece en las fuentes naturales de los metales alcalinos a los que se parece. **25.3.** Los núclidos radiactivos con vidas medias muy largas tienen actividad muy baja; los que tienen vidas medias muy cortas, son muy activos pero no duran mucho. Los que tienen vidas medias intermedias pueden perdurar en el ambiente por períodos de tiempo significativos y con actividad alta, haciéndoles potencialmente los más peligrosos. **25.4.** *Véase* la Tabla 25.2 y la Figura 25.7 y preste atención a los números mágicos y la anchura y alturas relativas de la franja de estabilidad para un número prefijado de protones y de neutrones. La mayor anchura se encuentra en $Z = 50$ (el estaño tiene 10 isótopos estables). La mayor altura aparece en el número mágico $N = 82$ (hay 7 núclidos estables con 82 n). **25.5.** *Véase* la Figura 25.7. El punto que representa al ^{44}Ca está en la franja de estabilidad; el ^{44}Ca es un núclido estable. El ^{57}Cu cae por debajo de la línea $N = Z$ y en la región de emisión β^+, mientras que el ^{100}Zr cae por encima de la franja de estabilidad y se desintegra con emisión β^-. El ^{235}U cae por encima fuera de la franja de estabilidad y se desintegra con emisión α.

CAPÍTULO 26

Evaluación de conceptos 26.1. Todas las estructuras basadas en dos átomos de F en los vértices de un tetraédro y átomos de H en los otros dos, son superponibles. Solo una molécula tiene la fórmula CH_2F_2. Hay dos posibilidades para cuatro átomos en los vértices de un cuadrado; dos átomos de F en un lado (*cis*) o en esquinas opuestas (*trans*). **26.2.** No. Un carbono cuaternario está unido a cuatro carbonos. **26.3.** 2-pentanol. **26.4.** La fórmula genérica de un alcano es C_nH_{2n+2}, y también para un haluro de alquilo reemplazando un átomo de H por un átomo X, $C_nH_{2n+1}X$. Si limitamos la serie a alcanos de cadena lineal con X en un átomo terminal, tenemos $H(CH_2)_nX$. Es decir, para $n = 1$,

HCH_2X o CH_3X; para $n = 2$, HCH_2CH_2X o CH_3CH_2X; para $n = 3$, $HCH_2CH_2CH_2X$ o $CH_3CH_2CH_2X$ y así sucesivamente. **26.5.** Sí. **26.6.**

26.7. El confórmero con el grupo metilo en posición axial tiene mayor energía, y por tanto, liberará más energía en forma de calor, si se quema. **26.8.** La conformación de menor energía es:

El grupo más grande, $—CH_3$, está en posición ecuatorial. **26.9.** Hay dos centros quirales, en los átomos de C segundo y tercero (a los que están unidos los átomos de Br), y cuatro estereoisómeros. Para demostrarlo, dibuje una estructura de líneas y cuñas con los dos átomos de Br del mismo lado de la molécula; a continuación dibuje sus imágenes no especulares. Dibuje otra estructura con los dos átomos de Br en lados opuestos de la molécula y su imagen especular, que hacen un total de cuatro estereoisómeros. **26.10.**

26.11. En el alcohol butílico, el —OH se une a los átomos de C indicados en el esqueleto C—C*—C*—C; en ambos casos la molécula es la misma y solamente hay un *s*-butil-alcohol. En el alcohol pentílico, el —OH se une a los átomos de C indicados en C—C*—C#—C*—C; si se une a uno de los átomos C*, las dos estructuras son la misma, pero si une al átomo C#, resulta una molécula diferente. El nombre *s*-pentil-alcohol es inadecuado. **26.12.**

26.13. No, porque el $C_3H_6O_2$ tiene solamente un elemento de instauración. Un dialdehído tiene dos enlace π, y por tanto, dos elementos de insaturación.

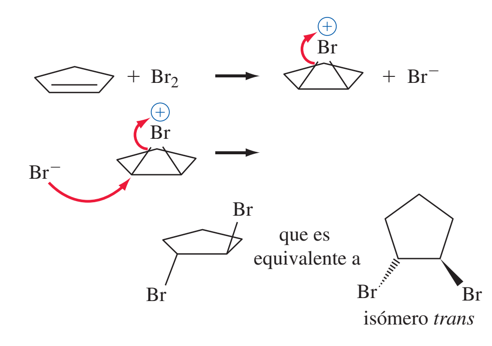
CAPÍTULO 27

Evaluación de conceptos 27.1. El CH_3CN es aprótico; el NH_3 es prótico; el $(CH_3)_3N$ es aprótico; el $HCONH_2$ es prótico; el CH_3COCH_3 es aprótico. **27.2.** El producto minoritario es el producto de sustitución, $(CH_3)_3C—OCH_2CH_3$, un éter. Como el sustrato es un haloalcano 3° (que desfavorece el ataque por detrás) y el disolvente es prótico polar (que estabiliza un carbocatión), el éter se forma por un mecanismo S_N1. **27.3.**

27.4.

(*E*)-3-metil-2-penteno + HBr → 3-bromo-3-metilpentano (mayoritario) o 2-bromo-3-metilpentano (minoritario)

27.5. Se obtendría una mezcla de enantiómeros porque la hidratación se produce a través de un carbocatión. El carbocatión puede ser atacado desde arriba o desde abajo por una molécula de agua, y por tanto, se producirán las configuraciones (*R*) y (*S*) del 2-butanol. **27.6.** El producto será el *trans*-1,2-dibromociclopentano. Si el ion bromonio se forma con el átomo de Br situado por encima del plano del anillo, entonces el Br^- atacará por debajo del plano del anillo porque tiene que atacar por detrás. Por consiguiente se obtendrá el isómero *trans*:



27.7. Una vez formado, el CH_3Cl puede reaccionar con un Cl para formar el radical, $H_2ClC•$. Un radical, $H_2ClC•$ puede reaccionar con un radical $H_3C•$, para formar $ClCH_2CH_3$. **27.8.** $(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$.

CAPÍTULO 28

Evaluación de conceptos 28.1. Los productos son 1 mol de glicerina y 1 mol de cada sal de sodio, palmitato de sodio, oleato de sodio y linoleato de sodio. **28.2.** La imagen en el espejo de un (+) enantiómero es el (−) enantiómero, por tanto, la imagen en el espejo de D-(+)-glucosa es L-(−) glucosa. No puede haber D-(−)glucosa. **28.3.** La estructura de este polipéptido se muestra en el Ejemplo 28.1. La disociación tiene lugar solo en el N terminal y el C terminal de los extremos de la cadena, no se produce en ningún otro punto de la cadena. Como el N terminal y el C terminal de los aminoácidos están a un pH más de una unidad por encima de sus puntos isoeléctricos, la única disociación significativa es la del C terminal del aminoácido, que estará como un anión 1−, haciendo que la carga neta del tripéptido sea 1−. **28.4.** La formación de hélices de una proteína (*véase* la Figura 28.12) requiere que haya proximidad entre los grupos carbonilo y amida y la formación de enlaces de hidrógeno entre ellos, y que ocurran regularmente a los largo de toda la macromolécula. En los polisacáridos (*véase* la Figura 28.9), los átomos de O y los grupos —OH podrían formar enlaces de hidrógeno entre ellos, pero más al azar, y no con la forma helicoidal perfecta que tienen las proteínas.

Créditos de las fotografías

CAPÍTULO 1 p. 1, Science VU/NASA/ESA/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 3,** Sello de la colección privada del Prof. C. M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1973, France (Scott #B468)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 4,** Paul Silverman/Fundamental Photographs, Inc.; **p. 5, 1.3,** Diane Schiumo/Fundamental Photographs, Inc.; **p. 6,** Eye of Science/Science Photo Library; **p. 7, 1.5a/b** Carey B. Van Loon; **1.5c/d,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **1.6,** Carey B. Van Loon; **p. 8, 1.7,** Mehau Kulyk/Science Photo Library; **p. 10,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 16, 1.10 (ambas),** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **inferior,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 19 (izquierda y derecha),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 21, 1.12,** Carey B. Van Loon; **p. 32 (92),** Sargent-Welch/VWR International, **p. 32 (93),** Tom Leininger/University of Kansas School of Engineering

CAPÍTULO 2 p. 34, Cortesía del Oak Ridge National Laboratory, managed by the U.S. Department of Energy by UT-Battelle, LLC; **p. 35, 2.1,** Carey B. Van Loon; **2.2a/b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 36 (a),** Katrina Brown/Dreamstime.com, **(b),** Photos.com/Jupiterimages Unlimited; **p. 38,** Sheila Terry/Science Photo Library; **p. 39, 2.4a,** Fundamental Photographs, NYC; **p. 55, 2.17,** Carey B. Van Loon; **p. 56, 2.18,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 3 p. 68, Dr. Jeremy Burgess/Science Photo Library; **p. 70, 3.1 (izquierda),** Carey B. Van Loon; **p. 86, 3.7,** Carey B. Van Loon; **p. 93, 3.8,** Tom Pantages; **p. 109,** Carey B. Van Loon

CAPÍTULO 4 p. 111, Roger Ressmeyer/Terra/Corbis; **p. 112, 4.1,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **4.2a,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **4.2b,** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **p. 125, 4.5a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 127, 4.7a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 149 (izquierda),** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **(derecha),** Robert Mathena/Fundamental Photographs, Inc.

CAPÍTULO 5 p. 151, Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 152, 5.1a,** Tom Pantages; **5.1b,** C Squared Studios/Photodisc/Getty Images; **p. 154, 5.4a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 157, 5.6,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **5.7a/b/c,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 158, 5.8,** Carey B. Van Loon; **p. 161, 5.9,** Carey B. Van Loon; **p. 164, 5.10,** Nicola Keegan/iStockphoto.com; **p. 166, 5.11,** Tom Pantages; **p. 167, 5.12a/b/c,** Joel Gordon; **p. 169, 5.13,** Carey B. Van Loon; **p. 174, 5.14,** Phil Degginger/Color-Pic, Inc.; **p. 176, 5.16,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **p. 178, 5.17a/b/c,** Carey B. Van Loon; **p. 180, 5.18a/b/c,** Carey B. Van Loon; **p. 182,** Carey B. Van Loon; **p. 187 (a&b),** William H. Breazeale/Francis Marion University; **(c),** Tom Pantages

CAPÍTULO 6 p. 192, Carlos Caetano/Shutterstock; **p. 193, 6.1,** Carey B. Van Loon; **6.2,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **p. 194, 6.3,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 201,** Science Source/Photo Researchers, Inc.; **p. 202,** Sello de la colección privada del Prof. C. M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1956, Italy (Scott #714)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 203, 6.9,** Carey B. Van Loon; **p. 210, 6.11,** Carey B. Van Loon; **p. 223, 6.18,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 232 (ambas)** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 7 p. 241, Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 242, 7.1,** Kristen Brochmann/Fundamental Photographs, NYC; **p. 243, 7.2,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 244,** Science Photo Library; **p. 249 (a&b),** Carey B. Van Loon; **p. 268,** Tom Pantages; **p. 269,** Carey B. Van Loon; **p. 278,** Simon Fraser/Science Photo Library

CAPÍTULO 8 p. 294, Dennis Kunkel Microscopy, Inc./Visuals Unlimited, Inc.; **p. 298, 8.4a,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **8.4b,** Douglas Freer/iStockphoto.com; **p. 299, 8.6,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 300, 8.7a,** Theo Gottwald/Dreamstime.com; **8.7b,** Photos.com/Jupiterimages Unlimited; **8.8a,** Carey B. Van Loon; **8.8b/c/d/e,** Tom Pantages; **p. 301, 8.9 (izquierda),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **8.9 (derecha),** Wabash Instrument Corp./Fundamental Photographs, NYC; **8.10,** Wabash Instrument Corp./Fundamental Photographs, NYC; **p. 302,** Oleg Fedorenko/iStockphoto.com; **p. 303,** AIP Emilio Segre Visual Archives, gift of Jost Lemmerich; **p. 305,** Bettmann/Corbis; **p. 307,** Sello de la colección privada del Prof. C. M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1963, Denmark (Scott #409)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 313,** The Nobel Foundation; **p. 314, 8.16a/b,** Cortesía de The Education Development Center; **p. 315,** Fotografiado por Paul Ehrenfest, Jr., cortesía de AIP Emilio Segre Visual Archives, Weisskopf Collection

CAPÍTULO 9 p. 360, IBM Research, Almaden Research Center; **p. 362,** Sello de la colección privada del Prof. C. M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1957, Russia (Scott #1906) and 1969, Russia (Scott #3607)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 363,** Bettmann/Corbis; **p. 364, 9.2b,** British Department of the Environment, Transport and the Regions; **p. 382, 9.13,** Carey B. Van Loon; **p. 384, 9.15a,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **9.15b,** Carey B. Van Loon; **9.16,** Carey B. Van Loon; **p. 385, 9.17a/b,** Carey B. Van Loon

CAPÍTULO 10 p. 396, UPI/Bettmannn/Corbis; **p. 401, 10.3,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 424, 10.12,** Carey B. Van Loon; **p. 425, Tabla 10.1 (todas),** Carey B. Van Loon; **p. 426, Tabla 10.1,** Carey B. Van Loon

CAPÍTULO 11 p. 453, 11.5, Carey B. Van Loon; **p. 455, 11.9,** Carey B. Van Loon; **p. 456, 11.10,** Carey B. Van Loon; **p. 458, 11.12a/b,** Carey B. Van Loon; **p. 462, 11.15,** Carey B. Van Loon; **p. 474,** UPI/Bettmann/Corbis; **p. 476, 11.31,** Clive Freeman, The Royal Institution/Science Photo Library

CAPÍTULO 12 p. 498, Brytta/iStockphoto.com; **p. 499, 12.1,** Tom Pantages; **p. 500, 12.3a/b,** Carey B. Van Loon; **p. 504, 12.8,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 505,** Uros Medved/Dreamstime.com; **p. 508, 12.10,** Carey B. Van Loon; **p. 509, 12.12,** Carey B. Van Loon; **12.13,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **12.14;** Carey B. Van Loon; **p. 510, 12.15,** Tom Pantages; **p. 517, 12.21 (ambas),** Carey B. Van Loon; **p. 518,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **12.22 (todas),** Imágenes del punto crítico del benceno tomadas del Chemistry Comes Alive! por Jerrold J. Jacobsen, John W. Moore, et al., publicadas por el Journal of Chemical Education Software; **p. 521, 12.25,** Carey B. Van Loon; **p. 523,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 527,** Tom Pantages; **p. 528, 12.34d,** Tom Pantages; **12.35b,** Boris I. Yakobson and Richard E. Smalley, Rice University; **p. 531, 12.38 (todas),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **(abajo),** Adalberto Rios Szalay/Sexto Sol/Photodisc/Getty Images; **p. 532, 12.39a (derecha, ambas),** Carey B. Van Loon; **p. 533, 12.40 (ambas),** Carey B. Van Loon

CAPÍTULO 13 p. 557, Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 569, 13.9,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 571, 13.10,** Carey B. Van Loon; **(abajo),** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc.; **p. 572,** Kevin Panizza/Dreamstime.com; **p. 576,** winhorse/iStockphoto.com; **p. 577, 13.16b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 580 (todas),** Dr. David Phillips/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 581,** Con permiso de Katadyn North America; **p. 584 (arriba izquierda),** Wayne Eastep/Stone/Getty Images; **(arriba derecha),** Mctde/Dreamstime.com; **(abajo),** Mark Joseph/Stone/Getty Images; **p. 585,** Library of Congress; **p. 588 (arriba izquierda),** Mauro Furmariello/Science Photo Library; **13.21,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 589, 13.23 (ambas),** Carey B. Van Loon

CAPÍTULO 14 **p. 602,** Joseph p. Sinnot/Fundamental Photographs, NYC; **p. 629,** Cathy Keifer/Dreamstime.com; **p. 630, 14.13,** James Blank/Taxi/Getty Images; **p. 635, 14.15,** Alexandre Fagundes De Fagundes/Dreamstime. com; **p. 639,** Carey B. Van Loon; **p. 640,** Oxford Molecular Biophysics Laboratory/Science Photo Library; **p. 653 (ambas),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 15 **p. 655,** BigEye Photography/iStockphoto.com; **p. 656, 15.1,** Carey B. Van Loon; **p. 663,** Alexandra Winkler/Reuters/Corbis; **p. 678,** N.P. Alexander/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 680, 15.8a/b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 16 **p. 697,** Monia33/Dreamstime.com; **p. 698,** Carey B. Van Loon; **p. 709, 16.7,** Tom Pantages; **p. 717,** Carey B. Van Loon; **p. 720,** Carey B. Van Loon; **p. 724, 16.9,** Carey B. Van Loon; **p. 734, 16.13,** Tom Pantages

CAPÍTULO 17 **p. 745,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 746, 17.1,** Carey B. Van Loon; **p. 748, 17.2,** Carey B. Van Loon; **p. 749, 17.3,** Carey B. Van Loon; **p. 750, 17.4 (todas),** Carey B. Van Loon; **p. 759,** Tom Pantages; **p. 761,** ElenaRooraid/PhotoEdit, Inc.

CAPÍTULO 18 **p. 784,** Mega5329/Dreamstime.com; **p. 786,** Dennis Kunkel Microscopy, Inc./Visuals Unlimited, Inc.; **p. 788,** Sovereign, ISM/Science Photo Library; **p. 789, 18.1,** Carey B. Van Loon; **p. 793, 18.3 (ambas),** Carey B. Van Loon; **p. 797,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 800, 18.5a/b,** Tom Pantages; **p. 801, 18.6,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 806 (a&b),** Carey B. Van Loon; **18.8,** Carey B. Van Loon; **p. 809, 18.9,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 19 **p. 819,** Mason Dixon Historical Society, Inc.; **p. 820 (arriba),** Stockbyte/Getty Images; **(abajo),** Michael Dalton/Fundamental Photographs, NYC; **p. 822,** Central Library for Physics, Vienna, Austria; **p. 834,** Bettmann/Corbis

CAPÍTULO 20 **p. 863,** Thomas Kienzle/AP Images; **p. 864, 20.1,** Carey B. Van Loon; **p. 874,** Thomas Phillips/Bettmann/Corbis; **p. 877, 20.7,** Diane Schiumo/Fundamental Photographs, NYC; **p. 880,** Sello de la colección privada del Prof. C. M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1980, Sweden (Scott #1344)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 889 (arriba),** Carey B. Van Loon; **20.15,** Marek Pawluczuk/Shutterstock; **p. 890,** David Wood/Dreamstime.com; **p. 893,** Cortesía de Toyota Motor Sales, U.S.A., Inc.; **p. 864, 20.20,** Carey B. Van Loon; **p. 895 (arriba),** Gary Woodard/GW Photographics/iStockphoto.com; **(abajo),** Missouri Dry Dock and Repair Company, Inc.; **p. 898,** B. Runk/S. Schoenberger/Grant Heilman Photography/Alamy; **p. 901,** Charles E. Rotkin/Corbis; **p. 902,** Sam Ogden/Science Photo Library

CAPÍTULO 21 **p. 917,** Kenneth Sponsler/iStockphoto.com; **p. 920,** Ken Lucas/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 921,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **p. 923,** Science Photo Library; **p. 925,** Lya Cattel/iStockphoto.com; **p. 929,** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **p. 933,** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **p. 938,** VK/Shutterstock; **p. 939, 21.15,** Joshua Haviv/Dreamstime.com; **(arriba),** SuperStock/maXximages.com; **p. 946,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 947, 21.23 (todas),** Carey B. Van Loon; **p. 949,** Nicola Stratford/iStockphoto.com; **p. 952,** Bruce H. Frisch/Photo Researchers, Inc.; **p. 953,** PjrFoto/studio/Alamy; **p. 962 (arriba),** Cortesía de Kyocera Industrial Ceramics Corp./Vancouver, WA; **(abajo),** Frank La Bua/Pearson Education/PH College; **p. 963,** Robin Holden Sr/Shutterstock; **p. 974,** Lorpic99/Dreamstime.com

CAPÍTULO 22 **p. 976,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 979,** The Nobel Foundation; **p. 980 (arriba),** Artdirection/Dreamstime.com; **(abajo),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 981 (arriba),** Goodyear Airship Operations; **(abajo),** Argonne National Laboratory; **p. 988 (arriba),** Yory Frenklakh/Dreamstime.com; **(abajo),** Tom Pantages; **p. 989,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 992,** Carey B. Van Loon; **p. 996,** Reza/Webistan/Reportage/Getty Images; **p. 997,** Clive Streeter © Dorling Kindersley, Cortesía de The Science Museum, London; **p. 1000, 22.12a,** Jeffrey A. Scovil/Jeffrey A. Scovil Photography; **22.12b,** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **22.12c,** Carey B. Van Loon; **22.12d,** Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc; **p. 1002 (ambas),** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **p. 1006,** Geoff Tompkinson/Science Photo Library; **p. 1008 (arriba),** Sello de la colección privada del Prof. C.M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1978, Sweden (Scott #1271)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **(abajo),** Grant Heilman/Grant Heilman Photography/Alamy; **p. 1009,** NASA Headquarters; **p. 1011,** Tom Pantages; **p. 1012 (ambas)** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1014 (arriba),** Ed Degginger/Color-Pic, Inc.; **(abajo),** Tom Bochsler/Pearson Education/PH College; **p. 1017,** Jerome Wexler/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1019 (ambas),** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1022,** Carey B. Van Loon; **p. 1026,** Tom Pantages

CAPÍTULO 23 **p. 1031,** Michael Dalton/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1036,** Reproducida con permiso de M. Seul, L.R. Monar, L. O'Gorman y R. Wolfe, Morphology and local structure in labyrinthine stripe domain phase, Science 254:1616-1618, Fig. 3 (1991). Copyright 1991 American Association for the Advancement of Science (AAAS); **p. 1037, 23.5b,** Cortesía de Peter Bourke, Outokumpu, Perth, Australia. Reproducida con permiso de Outokumpu Mintec OY, Espoo, Finland; **p. 1039, 23.6,** Sol Mednick Photography&Gallery; **p. 1042 (arriba),** Wah Chang; **(abajo),** Peter Ginter/Science Faction/Terra/Corbis; **p. 1045,** Steven Weinberg/Stone/Getty Images; **p. 1046 (arriba),** PhotoLink/Photodisc/Getty Images; **(abajo),** Luis Carlos Torres/iStockphoto.com; **p. 1047, 23.11,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1049, 23.12 (todas),** Carey B. Van Loon; **p. 1050, 23.13 (ambas),** Carey B. Van Loon; **p. 1052,** Tom Pantages; **p. 1055,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1056,** Tom Pantages; **p. 1057,** Mary Evans Picture Library/The Image Works; **p. 1059,** TM Netscape®/Tom Pantages; **p. 1060, 23.16,** David Parker/IMI/University of Birmingham High TC Consortium/Science Photo Library

CAPÍTULO 24 **p. 1069,** Albert Copley/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1070 (arriba),** Science Photo Library; **24.1,** Carey B. Van Loon; **p. 1091, 24.16a,** Fritz Goro/Time&Life Pictures/Getty Images; **p. 1092, 24.18,** Carey B. Van Loon; **p. 1096, 24.20,** Carey B. Van Loon; **24.21,** Carey B. Van Loon; **p. 1100, 24.22,** Carey B. Van Loon; **p. 1101,** Tom Pantages; **p. 1103, 24.26b,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC

CAPÍTULO 25 **p. 1111,** Celestial Image Co./Science Photo Library; **p. 1112,** Science Photo Library; **p. 1113,** Lawrence Berkeley Laboratory/Science Photo Library; **p. 1116,** Bettmann/Corbis; **p. 1117,** Bettmann/Corbis; **p. 1118,** David Parker/Science Photo Library; **p. 1123 (arriba),** Vienna Report Agency/Sygma/Corbis; **(abajo),** Science VU/NASA-JMP/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1131 (izquierda),** Yann Arthus-Bertrand/Terra/Corbis; **(a),** Larry Lefever/Grant Heilman Photography/Alamy; **(b),** Victor Korotayev/Reuters/Corbis; **(c),** Pegasus/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1132, 25.9b,** Alex Bartel/Science Photo Library; **p. 1134 (arriba),** EFDA-JET/Science Photo Library; **(abajo),** SIU/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1135,** Stephen Agricola/The Image Works; **p. 1137 (a),** Perrin/CNRI/Phototake NYC; **(b),** Collection CNRI/Phototake Inc./Alamy; **p. 1138,** Gemaldegalerie, Dahlem-Berlin, Germany/A.K.G., Berlin/SuperStock/maXximages.com; **p. 1139,** International Atomic Energy Agency (IAEA)

CAPÍTULO 26 **p. 1147,** Ericka Norman/iStockphoto.com; **p. 1151,** Sello de la colección privada del Prof. C.M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1992, Switzerland (Scott #913)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 1161,** Bram van Broekhoven/Shutterstock; **p. 1177,** Glen Jones/Dreamstime.com; **p. 1178,** Tom Bochsler; **p. 1180,** Sello de la colección privada del Prof. C.M. Lang. Fotografiado por Gary J. Shulfer, University of Wisconsin, Stevens Point. «1996, Belgium (Scott #624)»; Scott Standard Postage Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio; **p. 1183,** Peter Dean/Shutterstock; **p. 1184,** Science Photo Library; **p. 1188,** Brandus Dan Lucian/Dreamstime.com; **p. 1190,** Karel Gallas/Shutterstock

CAPÍTULO 27 **p. 1208,** David Nunuk/Science Photo Library; **p. 1211,** D. Harlow/U.S. Geological Survey, Denver; **p. 1213,** Science Photo Library; **p. 1246,** Maddie Thornhill/Gap Photo/Visuals Unlimited, Inc.; **p. 1252,** James Holmes/Zedcor/Photo Researchers, Inc

CAPÍTULO 28 **p. 1266,** Tom Pantages/Phototake Inc./Alamy; **p. 1270,** Richard Megna/Fundamental Photographs, NYC; **p. 1273,** Corbis; **p. 1278,** Tom Pantages/National Exposure Research Laboratory, EPA; **p. 1284, 28.14,** Dr. Arthur Lesk/Science Photo Library; **p. 1285,** Tom Pantages

Índice

A

B

C

D

E

F

G

N

O

P

S

U

V

W

X

Y

Z

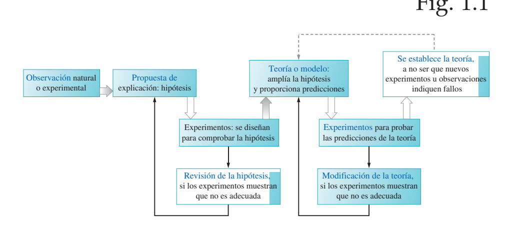
Química General. Principios y aplicaciones modernas. 10.ª ed.

Petrucci, Herring, Madura y Bissonnette
Cuaderno-Resumen
Preparado por Noel A. George

Capítulo 1

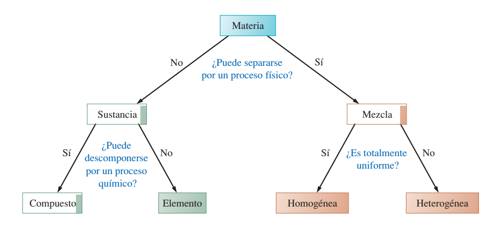
1. El **método científico** es el proceso de adquisición de conocimiento por medio de la observación, la experimentación y la formulación de **leyes, hipótesis** y **teorías** (Sec. 1.1).

Fig. 1.1



2. La **Materia** (todo lo que ocupa espacio, tiene masa y muestra inercia) se describe por medio de su **composición** y **propiedades**. Las **propiedades químicas** describen la capacidad de la materia para cambiar su composición, mientras que las **propiedades físicas** pueden observarse sin que haya cambios de composición (Sec. 1.2).
3. Los **átomos** son las partículas básicas de la materia. La materia compuesta por un solo tipo de átomos es un **elemento**. Los **compuestos** contienen dos o más elementos, y las **moléculas** son grupos de átomos unidos entre sí (Sec. 1.3).
4. La materia suele encontrarse en uno de los tres estados (**sólido**, **líquido** o **gas**) y puede ser una **sustancia** pura (formada por **elementos** o **compuestos**) o una **mezcla** (**homogénea** o **heterogénea**). Las mezclas homogéneas se llaman **disoluciones** (Sec. 1.3).

Fig. 1.4



5. El sistema de unidades **SI** tiene siete magnitudes básicas (Tabla 1.1) y utiliza prefijos para indicar las diferentes potencias de 10 (Tabla 1.2) (Sec. 1.4). Las propiedades medibles pueden ser dependientes (**extensivas**) o independientes (**intensivas**) de la cantidad de materia observada (Sec. 1.5).
6. Las medidas están sujetas a errores **sistemáticos** o **accidentales**. Deben darse con **exactitud** y **precisión** (Sec. 1.6) y con el número correcto de **cifras significativas** (Sec. 1.7).
   Las cifras significativas en los cálculos: (1) en la multiplicación/división el resultado no puede darse con más cifras que ninguno de los factores originales; (2) en la suma/resta el resultado no puede darse con más cifras decimales que ninguno de los números originales (Sec. 1.7).

Capítulo 2

1. La **ley de conservación de la masa y la ley de composición constante (proporciones definidas)** datan de los siglos XVIII y XIX. Después del desarrollo de su teoría atómica, Dalton propuso la **ley de las proporciones múltiples** (Sec. 2.1).
2. Después del descubrimiento del **electrón**, la investigación de la estructura atómica condujo al descubrimiento de la **radioactividad** y los tipos de radiación, que son: **partículas alfa (α), partículas beta (β)** y **rayos gamma (γ)** (Sec. 2.2).
3. El modelo nuclear del átomo consiste de un núcleo cargado positivamente que contiene **protones** y **neutrones**, rodeado de electrones con carga negativa. Los átomos se caracterizan por su **número atómico**, Z, (número de protones) y su **número másico**, A, (suma de protones y neutrones). El número de neutrones es $A - Z$ (Sec. 2.3).
4. Todos los elementos se representan por su **símbolo químico**. Los **isótopos**, átomos del mismo elemento con diferente número másico, están presentes en diferentes proporciones, **abundancia natural**, que se determina con el **espectrómetro de masas**. Se utilizan símbolos especiales para los isótopos y los **iones** de un elemento (Sec. 2.4).

Ejem. 2.1

número p + número n ⟶ ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}$ ⟵ símbolo del elemento
número p ⟶

5. Las masas de los átomos individuales se expresan en **unidades de masa atómica** (**u**) siendo 1 u definida como 1/12 exactamente de la masa del carbono-12 (Sec. 2.3). La **masa atómica** de un elemento (**peso atómico**) es la media de las masas isotópicas en proporción a su abundancia natural (Sec. 2.5).
6. Los elementos se ordenan por orden creciente de su número atómico, en la **Tabla Periódica**. Los elementos con propiedades físicas y químicas similares aparecen en la misma columna (**grupo**). Las filas horizontales se llaman **períodos**. Según su posición, los elementos se clasifican en **metales**, **no metales**, **metaloides** y **gases nobles**. También se clasifican en **elementos de los grupos principales** y **elementos de transición** (Sec. 2.6).

Fig. 2.15

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H 1,00794																	2 He 4,00260
3 Li 6,941	4 Be 9,01218											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,1797
11 Na 22,9898	12 Mg 24,3050											13 Al 26,9815	14 Si 28,0855	15 P 30,9738	16 S 32,066	17 Cl 35,4527	18 Ar 39,948
19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,9559	22 Ti 47,88	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9381	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059	40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,906	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,757	52 Te 127,60	53 I 126,904	54 Xe 131,29
55 Cs 132,905	56 Ba 137,327	57 *La 138,906	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226,025	89 †Ac 227,028	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 (269)	111 (272)	112 (272)		114 (287)		116 (289)		118 (293)

*Serie de lantánidos	58 Ce 140,115	59 Pr 140,908	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,965	64 Gd 157,25	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
†Serie de actímidos	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,029	93 Np 237,048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

7. El **mol** se define como la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de entidades elementales que la **constante de Avogadro**, N_A ($6{,}022 \times 10^{23}$ $\mathrm{mol^{-1}}$). La masa de un mol de átomos de un elemento se llama **masa molar**, ***M***. Por definición, la masa de un mol de átomos tiene el mismo *valor numérico* que la masa de un átomo individual. Por ejemplo, 1 mol de carbono-12 pesa exactamente 12 g, mientras que un átomo de carbono-12 pesa 12 u (Sec. 2.7).

Capítulo 3

1. La **molécula** es la unidad fundamental de un **compuesto molecular.** Su estructura se puede representar por la **fórmula empírica** (la más simple relación de átomos) o por su **fórmula molecular** (número de átomos reales) (Sec. 3.1).
2. Los **compuestos iónicos** están formados por **cationes** cargados positivamente (suelen ser metales) y **aniones** cargados negativamente (suelen ser no metales), que se combinan para formar un compuesto neutro. La unidad fundamental de un compuesto iónico se llama **unidad fórmula** (Sec. 3.1).
3. Las **fórmulas químicas** se pueden visualizar de distintas formas: **fórmulas estructurales, fórmulas estructurales condensadas, fórmulas de líneas y cuñas, modelos de bolas y barras, modelos espaciales compactos** (Sec. 3.1).

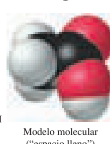
Fig. 3.1

Modelo molecular ("bolas y barras")

Fórmula empírica: CH_2O

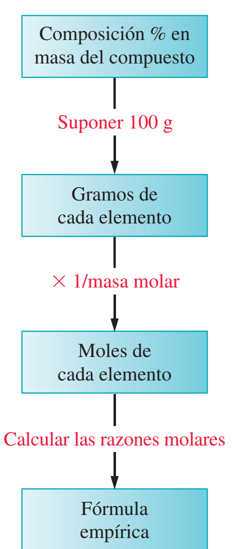
Fórmula molecular: $C_2H_4O_2$

Fórmula extructural: H—C(H)(H)—C(=O)—O—H


Modelo molecular ("espacio lleno")

4. El concepto de **masa atómica** se puede aplicar a una molécula (**masa molecular**) o unidad fórmula de un compuesto iónico **(masa fórmula)**. Los valores numéricos representan la masa de una sola molécula o unidad (en uma) o la de un mol de moléculas o unidades en gramos (Sec. 3.2).
5. La **composición centesimal en masa** de un compuesto se determina experimentalmente (análisis de

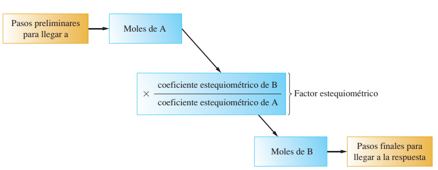
combustión) o a través de su fórmula química. Los métodos experimentales dan la fórmula empírica, que puede relacionarse con la formula molecular usando las masas moleculares (Sec. 3.3).
Ejem. 3.2



6. El **estado de oxidación (número)** es la carga real de un ion monoatómico o la carga hipotética de un átomo en una molécula. Hay reglas para asignarlos (Tabla 3.2) y es muy útil en nomenclatura y escritura de fórmulas (Sec. 3.4).
7. Los nombres (**nomenclatura**) de los compuestos inorgánicos se basan en determinadas reglas, según el tipo de compuesto. Hay reglas para los **compuestos binarios** (dos elementos) de metales y no metales, o entre dos no metales. Hay otras reglas para los **ácidos binarios**, los **oxoácidos** (ácidos que contienen oxígeno), **iones poliatómicos** (iones formados por dos o más átomos) y para los **hidratos** (compuestos iónicos con un cierto número de moléculas de agua) (Sec. 3.6).
8. Los **compuestos orgánicos** contienen carbono e hidrógeno, así como algunos otros elementos tales como oxígeno y nitrógeno. Los **alcanos** son **hidrocarburos** (moléculas formadas sólo por carbono e hidrógeno) con sólo enlaces simples, los **alquenos** tienen, al menos, un enlace doble. Los compuestos orgánicos pueden tener **isomería**, la existencia de compuestos con la misma fórmula molecular pero diferentes fórmulas estructurales (Sec. 3.7).
9. La diversidad de los compuestos orgánicos se debe, en parte, a los **grupos funcionales**, átomos o grupos de átomos que dan a la molécula propiedades características. Ejemplos de grupos funcionales son: los **alcoholes** y los **ácidos carboxílicos** (Sec. 3.7). La nomenclatura de los compuestos orgánicos se basa en los grupos funcionales presentes en la molécula.

Capítulo 4

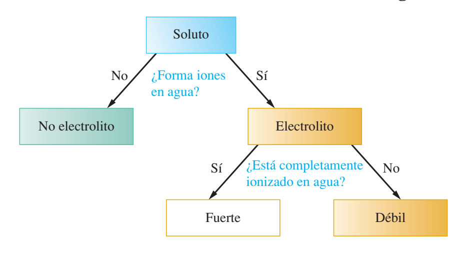
1. Las **reacciones químicas**, simbolizadas por las **ecuaciones químicas**, son procesos en los que las sustancias iniciales (**reactivos**) forman una o más nuevas sustancias (**productos**). Las ecuaciones químicas están **ajustadas** cuando los **coeficientes estequiométricos** satisfacen que el número de cada tipo de átomos es igual a ambos lados de la ecuación (Sec. 4.1).
2. Las ecuaciones químicas utilizan una flecha para separar reactivos y productos y otros símbolos (sólido, líquido, gas, acuoso) para indicar el estado de las sustancias. Las condiciones de reacción se indican encima o debajo de la flecha (Sec. 4.1).
3. La **estequiometría** son las relaciones cuantitativas entre masas atómicas y moleculares, fórmulas químicas y ecuaciones químicas. Los **factores estequiométricos** relacionan cantidades molares de cualesquiera dos sustancias en una reacción química (Sec. 4.2).
Fig. 4.3



4. El **reactivo limitante** se consume antes que los **reactivos en exceso**, y determina la cantidad de producto formado. Si todos los reactivos se consumen a la vez, se dice que están en **proporciones estequiométricas** (Sec. 4.4).
5. Los cálculos estequiométricos incluyen la determinación del **rendimiento teórico, real** y **porcentual** de la reacción. Otros factores pueden ser la presencia de **reacciones secundarias**, **simultáneas** o **consecutivas**, así como los **intermedios de reacción**. La **ecuación global** o **neta** se obtiene combinando reacciones consecutivas (Sec. 4.5).
6. La **molaridad** de una disolución es: moles de **soluto** (especie disuelta) por litro de disolución. La disolución puede diluirse añadiendo más **disolvente**, el componente más abundante en la disolución y en el mismo estado que ésta (Sec. 4.3).

Capítulo 5

1. Los solutos de disoluciones acuosas se clasifican por su comportamiento disociativo. Los **no electrolitos** se mantienen sin disociar, los **electrolitos débiles** se disocian parcialmente y los **electrolitos fuertes** están disociados casi por completo. Las disoluciones que contienen iones, conducen la electricidad (Sec. 5.1).
Fig. 5.3



2. Los iones en disolución acuosa pueden combinarse para formar un sólido insoluble (**precipitado**). Las **ecuaciones iónicas netas** ayudan a visualizar las reacciones de precipitación eliminando los iones que no reaccionan (**espectadores**) y mostrando sólo los que participan en la reacción. Las reacciones de precipitación se pueden predecir con las reglas de solubilidad (Tabla 5.1).
3. Los **ácidos** de Arrhenius producen iones H^+ en disolución; las **bases** producen OH^-. Los ácidos y bases pueden ser **fuertes** (completamente ionizados) o **débiles** (parcialmente ionizados en disolución). Las reacciones entre ácidos y bases (**reacciones de neutralización**) producen agua, **sales** (compuestos iónicos) y eventualmente otros productos como gases (Sec. 5.3).
4. Las **reacciones de oxidación-reducción** (**redox**) incluyen unos átomos que sufren una **oxidación** (pérdida de electrones, aumento de su estado de oxidación) y otros que sufren una **reducción** (ganancia de electrones, disminución de su estado de oxidación) (Sec. 5.4). Las especies que se reducen se llaman **agente oxidante;** las especies que se oxidan se llaman **agente reductor** (Sec. 5.6).
5. Las reacciones redox se pueden considerar como una combinación de dos **semirreacciones**, una de oxidación y otra de reducción (Sec. 5.4). Las reacciones redox se ajustan siguiendo unos pasos establecidos según sea la disolución ácida o básica. Se ajusta cada semirreacción por separado. Cuando tiene lugar una **reacción de dismutación** una misma especie se oxida y se reduce en la reacción (Sec. 5.5).
Tabla 5.5

TABLA 5.5 Ajuste de semiecuaciones redox en medio ácido por el método del ion-electrón

- Escriba las ecuaciones para las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- En cada semiecuación:
  (1) Ajuste los átomos de todos los elementos menos el H y el O.
  (2) Ajuste el oxígeno añadiendo H_2O.
  (3) Ajuste el hidrógeno añadiendo H^+.
  (4) Ajuste las cargas añadiendo electrones.
- Si es necesario, iguale el número de electrones en las semiecuaciones de oxidación y de reducción, multiplicando una o ambas semiecuaciones por el número entero apropiado.
- Sume las semiecuaciones y cancele las especies comunes a ambos lados de la ecuación neta.
- Compruebe que el número de átomos y de cargas están ajustados.

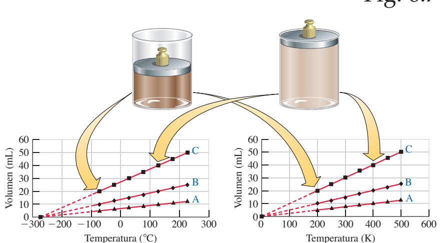
6. Una **valoración** es la adición controlada de una disolución de molaridad conocida a otra disolución de molaridad desconocida. El objetivo es alcanzar el **punto de equivalencia**, que es cuando ambos reactivos han reaccionado completamente. Un **indicador** ayuda a identificar el punto de equivalencia y con los datos en este punto se calculan las magnitudes desconocidas (Sec. 5.7).

Capítulo 6

1. Un gas se define por su presión (P), temperatura (T), volumen (V) y cantidad de sustancia (n). La presión se mide con un **manómetro**, en **torr**, **milímetros de mercurio**, **atmósferas** o **bares** (Sec. 6.1). La unidad SI para la presión es el **Pascal** (**Pa**) o el **kilopascal** (**kPa**).
2. La **ecuación del gas ideal** ($PV = nRT$, donde R es la **constante del gas ideal**) es una combinación de la **ley de Boyle** ($V \propto 1/P$), de la **ley de Charles** ($V \propto T$) y de la **ley de Avogadro** ($V \propto n$). Consecuencias importantes de la ley del gas ideal son la **escala de temperaturas absolutas**

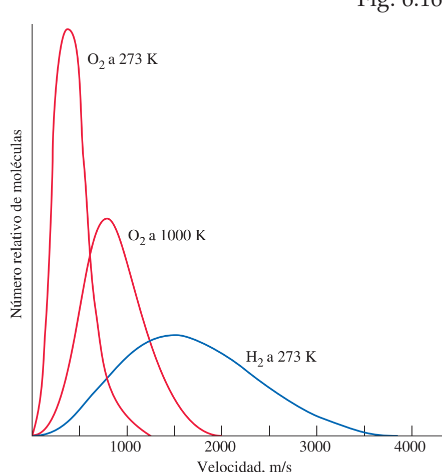
(Kelvin) y las **condiciones estándar de presión y temperatura** (STP) (Sec. 6.2).

Fig. 6.7



3. La ecuación del gas ideal permite calcular densidades de gases y masas molares (Sec. 6.4). La **ecuación general de los gases** se aplica manteniendo constante alguna propiedad del gas, mientras cambian las otras (Sec. 6.3), mientras que **la ley de los volúmenes de combinación** (**Gay-Lussac**) es útil en problemas de estequiometría con gases a la misma presión y temperatura (Sec. 6.5).
4. La **ley de Dalton de las presiones parciales** ($P_{tot} = P_a + P_b + \ldots$) establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las **presiones parciales** que cada gas ejercería si estuviera solo. La **fracción molar** (x) es la relación de moles de un componente a los moles totales de la mezcla de gases, siendo una magnitud muy útil para tratar estas mezclas (Sec. 6.6).
5. La **teoría cinético-molecular de los gases** se basa en un modelo en el que las moléculas: 1) están en constante movimiento al azar; 2) ocupan un volumen despreciable en comparación con el recipiente; 3) no se atraen ni se repelen entre sí y 4) las colisiones entre ellas son elásticas (Sec. 6.7).
6. Las moléculas de un gas tienen una distribución de velocidades. La **velocidad cuadrática media** de un gas (u_{cm}) se utiliza para relacionar la velocidad media de las moléculas del gas con su temperatura y masa molar. La temperatura de un gas se puede relacionar con la energía cinética media de sus moléculas (Sec. 6.7).

Fig. 6.16

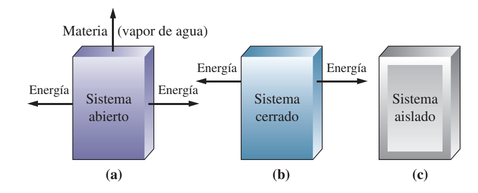


7. La **ley de Graham** relaciona las velocidades de **difusión** (migración de las moléculas del gas) y **efusión** (salida del gas por un orificio) con la masa molar de las moléculas (Sec. 6.8).
8. La ecuación del gas ideal se cumple mejor en condiciones de alta temperatura y baja presión. La **ecuación de Van der Waals** incluye factores de corrección por el tamaño molecular finito y por las fuerzas intermoleculares atractivas. Permite calcular las propiedades de los gases en condiciones no ideales (Sec. 6.9).

Capítulo 7

1. Un **sistema** (el objeto de estudio) puede clasificarse como: **abierto**, **cerrado** o **aislado** según pueda intercambiar materia y energía con sus **alrededores**. La **energía** (capacidad para realizar **trabajo**) puede ser **cinética** o **potencial**. La **energía térmica** es la energía cinética asociada al movimiento molecular (Sec. 7.2).

Fig. 7.1



2. La energía se puede transferir entre el sistema y los alrededores en forma de **calor** (q) o de **trabajo** (w) (el **trabajo presión-volumen** es el de expansión/compresión de un gas) (Sec. 7.4). Las transferencias de energía siguen la **ley de conservación de la energía** (Sec. 7.2).
3. En una reacción se produce un cambio de **energía química** entre reactivos y productos, y puede liberarse calor (**reacción exotérmica**) o absorberse calor por el sistema (**reacción endotérmica**). A temperatura constante, el cambio neto (**calor de reacción**) se puede determinar con un **calorímetro** y los datos de **calor específico** o **capacidad calorífica** (Sec. 7.2 y 7.3).
4. El **primer principio de la termoquímica** establece que el cambio de **energía interna**, ΔU, (U es la energía total, cinética mas potencial, del sistema) es igual a la suma del calor más el trabajo intercambiado entre el sistema y los alrededores. Se ha establecido un criterio de signos para definir la dirección del flujo de energía o de trabajo. Se ha definido un **estado estándar** (presión de 1 bar y temperatura de interés) para todas las sustancias (Sec. 7.6). Un cambio que se produce a través de un número infinito de pasos infinitesimales es un **proceso reversible**. La mayor parte de los procesos son **irreversibles** (Sec. 7.5).

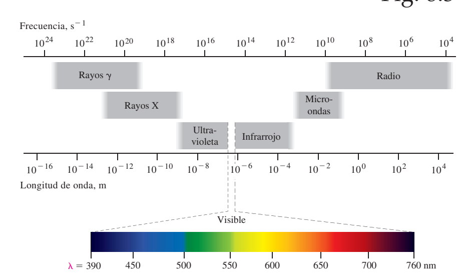
Fig. 7.10

5. Una **función de estado** es una propiedad del sistema que sólo depende de su actual estado (definida por P, T, y la cantidad e identidad de las sustancias) e independiente de su historia anterior. La entalpía y la energía interna son funciones de estado, mientras que el calor y el trabajo no lo son (Sec. 7.5).
6. La **entalpía** (H) es igual a la energía interna más el producto presión-volumen (PV). El calor de reacción (q) a presión constante es igual a la variación de entalpía (ΔH), mientras que a volumen constante, es igual a ΔU. Las variaciones de entalpía se pueden representar en **diagramas entálpicos** (Sec. 7.6).
7. La **ley de Hess** (la variación de entalpía global es igual a la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales) permite calcular indirectamente ΔH (Sec. 7.7). La **entalpía de reacción estándar**, ($\Delta H°$), se calcula con las **entalpías de formación estándar** ($\Delta_f H°$), que son la variación de entalpía en la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos (Sec. 7.8).

Capítulo 8

1. La **radiación electromagnética** (una forma de trasmisión de energía) posee propiedades características de las **ondas**: **amplitud**, **longitud de onda** (λ) **frecuencia** (ν) y la posibilidad de **difracción**. La longitud de onda y la frecuencia se relacionan con la **velocidad de la luz** (c) (Sec. 8.1).

Fig. 8.3

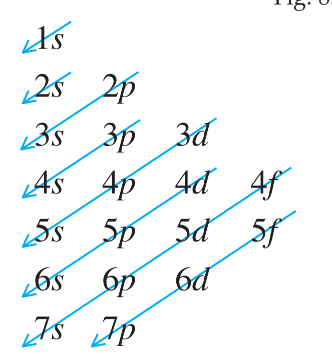


2. Planck propuso que la energía se compone de **cuantos** discretos relacionados con su frecuencia ($E = h\nu$, donde h es la **constante de Planck**). Einstein se sumó a esta idea proponiendo que los cuantos de la luz (**fotones**) tienen también propiedades de partícula, que usó para explicar el **efecto fotoeléctrico** (Sec. 8.3). Louis de Broglie propuso aplicar la **dualidad onda-corpúsculo** de la luz a todas las partículas de materia, mientras Heisenberg describía la incertidumbre para conocer simultáneamente la posición y el momento de una partícula (**principio de incertidumbre de Heisenberg**) (Sec. 8.5).
3. Bohr propuso que las **líneas espectrales** (luz emitida por átomos o iones excitados) eran producidas por los electrones desplazándose entre órbitas circulares con energías cuantizadas por el **número cuántico *n***. El **estado fundamental** corresponde a $n = 1$ mientras que los **estados excitados** tienen $n > 1$. Los **diagramas de niveles de energía** ayudan a explicar las líneas espectrales (Sec. 8.4).
4. Schrödinger propuso que las propiedades de un electrón debían ser descritas por

una **función de onda (ψ)** (que comprende una función **radial** y otra **angular**) de una onda estacionaria dentro de los límites del sistema. Las funciones de onda, también llamadas **orbitales**, están descritas por **números cuánticos**.

5. Hay cuatro números cuánticos:
   i **número cuántico principal (n)** define la **capa electrónica** y se relaciona con el tamaño del orbital y su energía.
   ii **número cuántico del momento angular (ℓ)** define la subcapa (*s*, *p*, *d*, *f*, …) y se relaciona con la forma del orbital. Los orbitales de la misma subcapa están **degenerados** (tienen la misma energía).
   iii **número cuántico magnético** (m_i) se relaciona con la orientación del orbital en el espacio.
   iv **número cuántico del espín electrónico** (m_s) define una propiedad del electrón que puede tener dos valores, que se suele denominar, orientación de espín (Sec. 8.7 y 8.9).
6. El cuadrado de la función de onda (ψ^2) representa la distribución de probabilidad de los electrones, considerada generalmente como la forma del orbital. Los puntos donde la probabilidad es cero se llaman **nodos** (Sec. 8.8).
7. En átomos plurielectrónicos, los orbitales de las subcapas no están degenerados como resultado de la **carga nuclear efectiva**, Z_{ef}, que actúa sobre los electrones en las diferentes subcapas (Sec. 8.10).
8. La **configuración electrónica** describe los orbitales ocupados de un átomo y se deduce siguiendo una reglas o principios:
   i Los electrones llenan primero los orbitales de energía más baja, con objeto de minimizar la energía total del átomo (**principio Aufbau**).
   ii El **principio de exclusión de Pauli** establece que un orbital puede albergar como máximo dos electrones. Una forma de enunciar este principio es que cada electrón de un átomo debe tener un juego único de los cuatro números cuánticos.
   iii La **regla de Hund** establece que solo se aparean electrones en un orbital de una subcapa después de que cada orbital de la subcapa esté ocupado por un electrón (Sec. 8.11).

Fig. 8.37

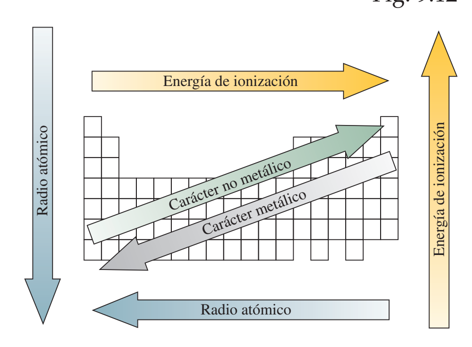


9. Las configuraciones electrónicas pueden escribirse con la **notación *spdf*** o pueden representarse en un **diagrama de orbitales**. Los electrones de la capa con el número cuántico principal más alto, se llaman **electrones de valencia**, mientras que los electrones de las otras capas se llaman **electrones internos** (Sec. 8.11). Las configuraciones electrónicas pueden también determinarse a partir de la tabla periódica (Sec. 8.12).

Capítulo 9

1. La tabla periódica se basa en las siguientes observaciones: ordenando los átomos por número atómico, hay algunas propiedades que son recurrentes (**ley periódica**), las propiedades de un elemento están relacionadas con su configuración electrónica y los elementos de un grupo tienen propiedades y configuraciones electrónicas similares (Sec. 9.1).
2. Los elementos se pueden clasificar en metales, no metales y metaloides. Cada clase se puede subdividir en subclases, como gases nobles, elementos de transición, etc. Los **metaloides** comparten características de los metales y de los no metales (Sec. 9.2).
3. Los radios atómicos pueden ser **covalentes**, **metálicos** y **de Van der Waals**. Las tendencias periódicas de los radios atómicos siguen la variación de la **carga nuclear efectiva**, Z_{ef}. En cuanto a los **radios iónicos**, los iones positivos son menores que el átomo neutro original, mientras que los iones negativos son mas grandes. Los átomos y los iones que tienen la misma configuración electrónica se llaman **isoelectrónicos** (Sec. 9.3).

Fig. 9.12



4. La **energía de ionización (*I*)** es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo en estado *gaseoso* y tiene una variación periódica basada en la variación de Z_{ef} (Sec. 9.4). La **afinidad electrónica (*AE*)** es la medida de la variación de energía cuando un átomo en estado *gaseoso* gana un electrón, pero no sigue una variación periódica consistente (Sec. 9.5).

Fig. 9.11

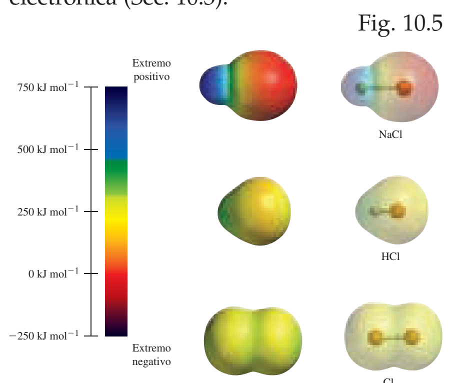
1	2	13	14	15	16	17	18
H −72,8							He >0
Li −59,6	Be >0	B −26,7	C −121,8	N +7	O −141,0	F −328,0	Ne >0
Na −52,9	Mg >0	Al −42,5	Si −133,6	P −72	S −200,4	Cl −349,0	Ar >0
K −48,4	Ca −2,37	Ga −28,9	Ge −119,0	As −78	Se −195,0	Br −324,6	Kr >0
Rb −46,9	Sr −5,03	In −28,9	Sn −107,3	Sb −103,2	Te −190,2	I −295,2	Xe >0
Cs −45,5	Ba −13,95	Tl −19,2	Pb −35,1	Bi −91,2	Po −186	At −270	Rn >0

5. Las propiedades magnéticas de un átomo o ion se basan en la existencia de electrones desapareados (**paramagnético**) o en si todos están apareados (**diamagnético**) (Sec. 9.6).
6. El valor de una propiedad suele variar uniformemente a lo largo de un grupo. Se pueden predecir comportamientos como la capacidad reductora de los metales del grupo 1 y 2, o la capacidad oxidante de los halógenos. Pocas propiedades, excepto la conducción del calor y la electricidad, varían regularmente a lo largo de un período (Sec. 9.7).
7. Los óxidos de los no metales tienden a formar disoluciones ácidas y se llaman **óxidos ácidos** o **anhídridos**. Los óxidos de los metales tienden a formar disoluciones básicas y se llaman **óxidos básicos**. Algunas especies pueden comportarse simultáneamente como ácidos y como bases, y se llaman **anfóteros** (Sec. 9.7).

Capítulo 10

1. Las **estructuras de Lewis** representan los enlaces químicos usando una combinación de **símbolos de Lewis** y tratando de satisfacer la **regla del octeto** (8 electrones en la capa de valencia). Los enlaces químicos se clasifican en **iónicos** (transferencia de electrones) o **covalentes** (compartición des electrones) (Sec. 10.1).
2. En las estructuras de Lewis, los pares de electrones compartidos se llaman **pares de enlace**, mientras que los electrones no compartidos se llaman **pares solitarios**. Un enlace se clasifica como **sencillo, doble** o **triple**, dependiendo del número de pares compartidos entre los dos átomos. En un **enlace covalente coordinado**, los dos electrones del par compartido proceden del mismo átomo (Sec. 10.2).
3. Se produce un **enlace covalente polar** cuando los pares enlazados no son compartidos por igual entre los dos átomos. La polaridad del enlace se determina comparando las **electronegatividades** (EN, capacidad de un átomo para competir por los electrones) de los dos átomos. La electronegatividad sigue las tendencias periódicas de modo similar a la energía de ionización. Los **mapas de potencial electrostático** ayudan a visualizar la distribución de carga electrónica (Sec. 10.3).

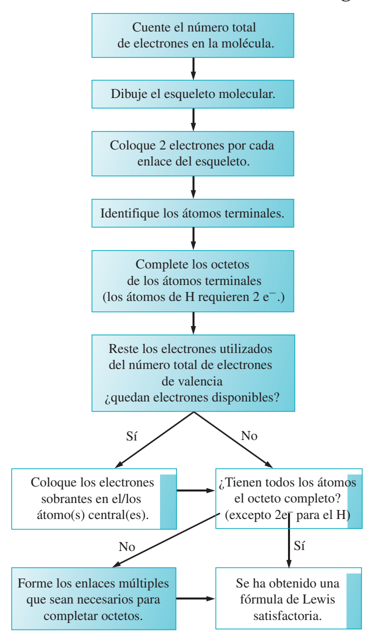
Fig. 10.5



4. Para dibujar estructuras de Lewis se sigue una estrategia que empieza por identificar

el **átomo central** y los **terminales**, para dibujar el **esqueleto de la molécula** (Sec. 10.4). Habrá **resonancia** cuando haya más de una posible estructura de Lewis. Cuando hay resonancia, la estructura verdadera es un híbrido de las dos o más estructuras resonantes. Se pueden usar las **cargas formales** para valorar la posibilidad de estructuras resonantes (Sec. 10.5).

Fig. 10.8



5. Las excepciones a la regla del octeto aparecen en las especies con número impar de electrones (**radicales**), especies con octeto incompleto y especies con **capa de valencia expandida**. Los átomos centrales no metálicos del tercer período y siguientes, pueden tener más de un octeto (Sec. 10.6).
6. La **teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia** (RPECV) es útil para predecir tanto la **geometría de grupos de electrones** (distribución de grupos de electrones en la capa de valencia) como la **geometría molecular** (ordenación espacial de los núcleos atómicos, Tabla 10.1). La teoría RPECV también ayuda a predecir los **ángulos de enlace** y a establecer si las moléculas son **polares** (**momento dipolar** neto) o **no polares** (Sec. 10.7).
7. Los enlaces covalentes sencillos, dobles o triples, se dice que tienen un **orden de enlace** 1, 2 o 3, respectivamente. La **longitud de enlace** es la distancia entre los centros de los dos átomos unidos covalentemente y es inversa al orden de enlace (Sec. 10.8).
8. La **energía de disociación**, ***D***, es la energía necesaria para romper 1 mol de enlaces covalentes en fase *gaseosa*. La entalpía de reacción para reacciones en fase gaseosa puede estimarse como la diferencia entre la sumas de las **energías medias de enlace** de los reactivos y productos (Sec. 10.9).

Capítulo 11

1. El **método del enlace de valencia** considera el enlace covalente en función del solapamiento de los orbitales atómicos de los átomos enlazados (Sec. 11.2). En muchos casos, para representar adecuadamente los enlaces de la molécula, los orbitales deben recombinarse para formar **orbitales híbridos**. Este proceso se llama **hibridación** (Sec. 11.3).
2. El esquema de hibridación (tipo y ordenación de los híbridos) de un átomo central se relaciona con la geometría de los grupos de electrones (Sec. 11.3).

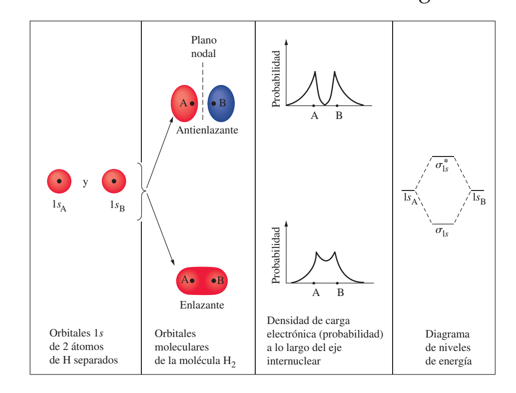
Tabla 11.1

TABLA 11.1 Orbitales híbridos y sus orientaciones geométricas

Orbital híbrido	Orientación geométrica	Ejemplo
sp	Lineal	$BeCl_2$
sp^2	Triangular	BF_3
sp^3	Tetraédrica	CH_4
sp^3d	Bipirámide triangular	PCl_5
sp^3d^2	Octaédrica	SF_6

3. Aparece un **enlace sigma (*σ*)** cuando el solapamiento de los orbitales se produce a lo largo del eje internuclear, mientras que si el solapamiento es lateral, aparece un **enlace pi (*π*)**. Un enlace simple es un enlace sigma, y los enlaces múltiples constan de un enlace sigma y uno o más enlaces pi (Sec. 11.4).
4. La **teoría de orbitales moleculares** asigna los electrones de la molécula a orbitales que pertenecen a la molécula como un todo, en lugar de hacerlo a los orbitales atómicos de cada átomo. El número de **orbitales moleculares (OM)** formados es igual al número de orbitales atómicos que forman parte de la combinación (Sec. 11.5).
5. Los orbitales atómicos que contribuyen favorablemente al enlace, se llaman **OM enlazantes**. Los que contribuyen desfavorablemente se llaman **OM antienlazantes**. El **orden de enlace** es igual a la mitad de la diferencia entre el número de electrones en OM enlazantes menos el número de electrones en OM antienlazantes (Sec. 11.5).

Fig. 11.21



6. La estructura electrónica de las moléculas se puede representar en un diagrama de niveles de energía con los mismos principios que se usan para determinar las configuraciones electrónicas de los átomos (Sec. 11.5). En algunas moléculas, los OM pueden estar **deslocalizados**, extendiéndose sobre más de dos átomos. La **deslocalización** de OM es equivalente al concepto de resonancia (Sec. 11.6).
7. Los enlaces metálicos se explican con una variante de la teoría de OM llamada **teoría de bandas**. La teoría de bandas se puede usar para explicar las diferencias entre los metales, semiconductores y aislantes, así como para explicar la conductividad y el brillo metálico (Sec. 11.7).

Fig. 11.38

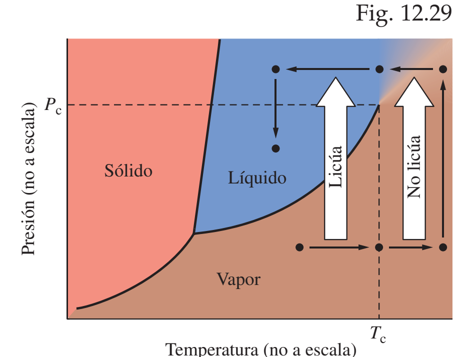
ΔE ΔE

(a) Metal (b) Metal (c) Semiconductor (d) Aislante

Capítulo 12

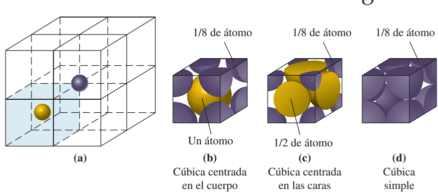
1. Las propiedades como los puntos de fusión y ebullición dependen de la presencia de una o más **fuerzas intermoleculares,** en general, llamadas **fuerzas de Van der Waals**. Entre las fuerzas intermoleculares se encuentran las **fuerzas de dispersión (de London),** las **fuerzas dipolo-dipolo** y los **enlaces de hidrógeno** (Tabla 12.2) (Sec. 12.1).
   Las propiedades de los líquidos como la **tensión superficial** y la **viscosidad** están relacionadas con las fuerzas intermoleculares. La forma de la gota, los meniscos y la acción capilar están relacionadas con el balance entre **fuerzas de cohesión** (fuerzas intermoleculares entre moléculas del líquido) y **fuerzas de adhesión** (fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido y la superficie) (Sec. 12.2).
2. La **vaporización, condensación, fusión, congelación, sublimación** y **deposición** son términos para describir la conversión de una sustancia de una fase (sólido, líquido o gas) a otra. Las fuerzas intermoleculares presentes en la sustancia modifican la energía requerida o liberada durante la conversión (Sec. 12.2 y 12.3).
3. La presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido se llama **presión de vapor**. La presión de vapor se puede representar en una **curva de presión de vapor** o se puede calcular con la **ecuación de Clausius-Clapeyron** (Sec. 12.2).
4. Cuando la presión de vapor iguala la presión atmosférica, se produce la **ebullición**. El **punto de ebullición normal** es la temperatura a la que la presión de vapor iguala la presión atmosférica. El **punto crítico** es la temperatura y presión donde el líquido y el vapor son indistinguibles (Sec. 12.2).
5. Los **diagramas de fase** son gráficos presión-temperatura que ilustran los equilibrios entre las fases sólido, líquido o gas, de una sustancia. En los diagramas de fase aparecen el **punto triple** (donde coexisten tres fases), el punto crítico, los puntos de fusión y ebullición y los posibles **polimorfismos** de la sustancia (Sec. 12.4).

Fig. 12.29



6. En los **sólidos de red covalente** las fuerzas intermoleculares son enlaces químicos que se extienden a lo largo y ancho del sólido cristalino. Las propiedades de los sólidos iónicos dependen de la **energía de red**, que es la energía liberada cuando se unen los iones separados en fase gaseosa, para formar 1 mol de sólido iónico (Sec. 12.5).
7. Los sólidos cristalinos están formados por **celdillas unidad** ordenadas en una **red cristalina**. Hay siete tipos de redes cristalinas; la más sencilla es la **red cúbica** que se divide en **celdilla cúbica simple, centrada en el cuerpo** y **centrada en las caras** (Sec. 12.6).

Fig. 12.42

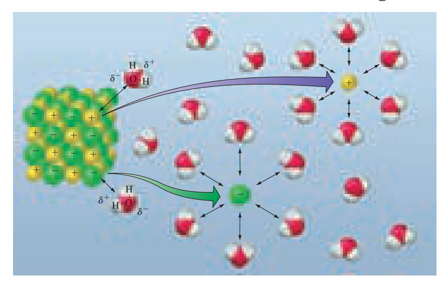


8. El **empaquetamiento hexagonal compacto** y el **empaquetamiento cúbico compacto** son dos formas de ordenar esferas. En el empaquetamiento de esferas aparecen **huecos tetraédricos** y **octaédricos** así como los **números de coordinación** que son muy importantes. En los cristales iónicos, los cationes suelen encajar en los huecos creados por el empaquetamiento de los aniones (Sec. 12.6).
9. Los **ciclos de Born-Fajans-Haber** se basan en la ley de Hess y utilizan las energías de red y otras magnitudes termodinámicas para calcular las variaciones de energía asociadas a la formación de los compuestos iónicos (Sec. 12.7).

Capítulo 13

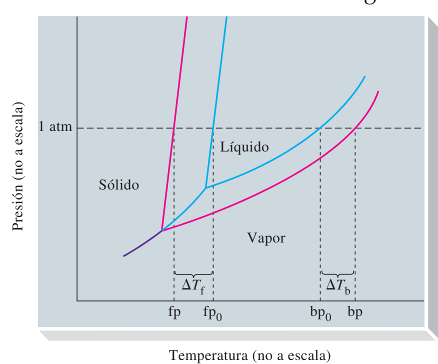
1. El **disolvente** es el componente presente en mayor cantidad y en el mismo estado de la disolución, mientras que **solutos** son los componentes disueltos en el disolvente. La cantidad de soluto en el disolvente o disolución se suele expresar como **fracción molar (x_i), molaridad (M)** y **molalidad (m),** o como porcentajes en masa o volumen (Sec. 13.1 y 13.2).
2. Las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales o diferentes determinan el grado de mezcla y la entalpía de disolución. Las propiedades de una **disolución ideal** se pueden predecir a partir de las propiedades de los componentes individuales, pero la mayor parte de las disoluciones no son ideales. En general, "semejante disuelve a semejante". (Sec. 13.3).

Fig. 13.6



3. La cantidad de soluto disuelta en una disolución determina si la disolución es **saturada, no saturada** o **sobresaturada** (Sec. 13.4).
4. La **solubilidad**, que es la concentración de soluto en la disolución saturada, depende de la temperatura. Las solubilidades de gases también dependen de la presión. La **ley de Henry** ($C = k{\cdot}P_{gas}$) relaciona la concentración de un gas disuelto con la presión del gas sobre la disolución (Sec. 13.4 y 13.5).
5. La **presión de vapor** de una disolución depende de las presiones de vapor de los componentes puros. La **destilación fraccionada** se usa para separar los componentes de una disolución. Los **aceótropos** son disoluciones que hierven a temperatura constante y producen vapor con la misma composición que el líquido (Sec. 13.6).
6. La **ósmosis** es el flujo espontáneo de disolvente a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de concentraciones diferentes. El flujo osmótico puede detenerse aplicando la **presión osmótica** a la disolución más concentrada (Sec. 13.7).
7. Las **propiedades coligativas** dependen sólo de la concentración de soluto(s) en la disolución y no de la naturaleza del soluto(s). Hay cuatro propiedades coligativas:
   a) Descenso de la presión del vapor ($p_A = \chi_A P_A^o$; **ley de Raoult**) (Sec. 13.6).
   b) Presión osmótica ($\pi = MRT$) (Sec. 13.7).
   c) Elevación del punto de ebullición ($\Delta T_b = K_b{\cdot}m$) (Sec. 13.8).
   d) Descenso del punto de congelación ($\Delta T_f = K_f{\cdot}m$) (Sec. 13.8).

Fig. 13.19

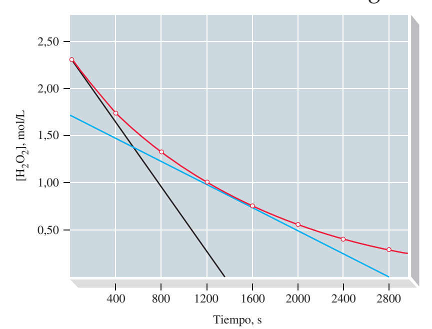


8. El cálculo de las propiedades coligativas en disoluciones de electrolitos debe incluir el **factor de Van´t Hoff** (***i***) que refleja el número total de partículas presentes en la disolución. Las atracciones interiónicas deben considerarse en todas las disoluciones salvo las muy diluidas (Sec. 13.9).
9. Los **coloides** son un estado intermedio entre disolución y mezcla heterogénea. El **efecto Tyndall** es la dispersión de luz a través de un medio coloidal. La precipitación de un coloide se llama **coagulación** (Sec. 13.10).

Capítulo 14

1. La **velocidad de reacción** refleja el cambio de concentraciones de los reactivos y productos de una reacción, en función del tiempo, y tiene unidades de M s^{-1} (Sec. 14.1).
2. La **velocidad de reacción inicial** es la velocidad medida en un corto intervalo de tiempo al comienzo de la reacción, mientras que la **velocidad de reacción instantánea** se determina a partir de la pendiente de la tangente en la curva de concentraciones frente a tiempo (Sec. 14.2).

Fig. 14.2



3. La **ecuación de velocidad** expresa la relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos. Tiene la forma: velocidad de reacción $= k\,[A]^m\,[B]^n\ldots$ donde k es la **constante de velocidad** y m y n son los **órdenes de reacción**. El orden total es la suma de los exponentes, $m + n + \ldots$ La ecuación de velocidad se puede determinar por el método de **velocidades iniciales** (Sec. 14.3).
4. La **ecuación integrada de velocidad** es una ecuación que expresa la concentración de un reactivo en función del tiempo. La **vida media** de una reacción es el tiempo necesario para que la cantidad inicial de reactivo se reduzca a la mitad (Sec. 14.4 a 14.6).

Tabla 14.5

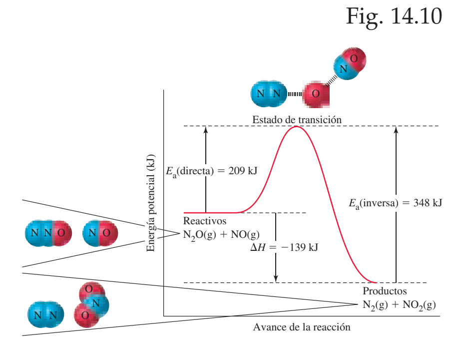
TABLA 14.5 Cinética de reacción: Resumen para la reacción hipotética: A ⟶ Productos

Orden	Ecuación de velocidad[a]	Ecuación integrada de velocidad	Línea recta	$k =$	Unidades de k	Vida media
0	$v = k$	$[A]_t = -akt + [A]_0$	$[A]$ vs. t	−pte.	mol L^{-1} s^{-1}	$\frac{[A]_0}{2\,ak}$
1	$v = k[A]$	$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0$	$\ln[A]$ vs. t	−pte.	s^{-1}	$\frac{0{,}693}{ak}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ vs. t	pte.	L mol^{-1} s^{-1}	$\frac{1}{ak[A]_0}$

[a] $v = -\left(\frac{1}{a}\right)\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

5. La velocidad de reacción depende de la **frecuencia de colisión**, de la proporción de moléculas con suficiente **energía de activación**, y de orientación de las moléculas durante la colisión (Sec. 14.8).
6. Un **perfil de reacción** representa la energía frente al avance de la reacción; sirve para mostrar la **energía de activación**, el **estado(s) de transición**, el **complejo(s) activado(s)** y para determinar ΔH (Sec. 14.8).

Fig. 14.10

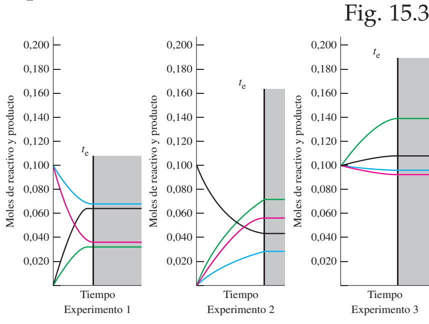


7. La **ecuación de Arrhenius** establece la relación entre la constante de velocidad y la temperatura. Su forma es: $k = Ae^{-Ea/RT}$, donde E_a es la energía de activación y A, el factor de frecuencia (Sec. 14.9).
8. Los **mecanismos de reacción** suelen incluir **procesos elementales unimoleculares** o **bimoleculares** (pueden incluir **intermedios**) que sumados dan la reacción total. Las ecuaciones de velocidad de los procesos elementales se combinan reproduciendo la ecuación de velocidad determinada experimentalmente, y la estequiometría de la reacción total. La etapa elemental más lenta es la **etapa determinante de la velocidad** (Sec. 14.10).
9. Un **catalizador** aporta un mecanismo alternativo para la reacción, con menor energía de activación. La velocidad de reacción aumenta y el catalizador se regenera. Los catalizadores pueden ser **homogéneos** (misma fase que los reactivos) o **heterogéneos** (diferente fase que los reactivos). (Sec. 14.11).
10. Los catalizadores en las reacciones bioquímicas son proteínas de alta masa molecular llamadas **enzimas**. El **sustrato** (reactivo) se une a la enzima por el **sitio activo** que es donde ocurre la reacción (Sec. 14.11).

Capítulo 15

1. El **equilibrio** es la condición en la que se igualan las velocidades de reacción directa e inversa de un proceso reversible (Sec. 15.1). La condición de equilibrio se describe mediante la **expresión de la constante de equilibrio** cuyo valor numérico es la **constante de equilibrio** (K) (Sec. 15.2).

Fig. 15.3



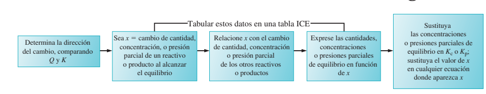
2. En una reacción general: $aA + bB + \ldots \leftrightarrows gG + hH + \ldots$ la expresión de la constante de equilibrio tiene la forma:

$$K = \frac{(a_G)^g (a_H)^h \cdots}{(a_A)^a (a_B)^b \cdots} \approx \left(\frac{1}{c^o}\right)^{\Delta n} \frac{[G]^g [H]^h \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = \left(\frac{1}{c^o}\right)^{\Delta n} K_c \qquad (15.7)$$

donde a es la **actividad** de las especies.

3. Se pueden predecir constantes de equilibrio operando con la ecuación de las reacciones reversibles, como por ejemplo, escribiéndola de forma inversa o combinándola con la de otro proceso. La constante de equilibrio se puede expresar en función de concentraciones (K_c) o de presiones (K_p) (Sec. 15.3).
4. Si el valor de la constante de equilibrio está entre 10^{-10} y 10^{10} se puede esperar que en el equilibrio se encuentren cantidades significativas de reactivos y productos (Sec. 15.4).
5. El **cociente de reacción**, Q, tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio. Comparando Q y K se puede predecir en qué dirección se producirá el cambio neto que conduce al equilibrio. Si $Q < K$ se favorece la reacción directa. Si $Q > K$ se favorece la reacción inversa (Sec. 15.5).
6. El **principio de Le Châtelier** predice cómo se desplaza un equilibrio en respuesta a un incremento o eliminación de una especie en una reacción, o a cambios de volumen, presión externa, o temperatura (Sec. 15.6).
7. Las **Tablas ICE** son un método efectivo para hacer cálculos cuantitativos de equilibrio (Sec. 15.7).

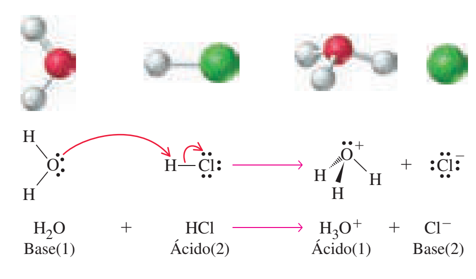
Fig. 15.11



Capítulo 16

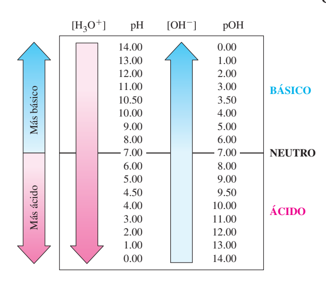
1. La **teoría de Brønsted-Lowry** define un ácido como un **dador de protones** y una base como un **aceptor de protones**. Las reacciones entre ácidos y bases se componen de **pares ácido-base conjugados**. Algunas sustancias pueden actuar como ácido o como base, y se llaman **anfóteros** (Sec. 16.2).

Fig. 16.4



2. El grado de ionización de un ácido o base en agua se representa por la **constante de disociación del ácido** (K_a) y la **constante de disociación de la base** (K_b), respectivamente (Sec. 16.2). La autodisociación del agua produce iones **hidronio**, H_3O^+, y iones OH^-; se representa por la constante de equilibrio K_w, llamada **producto iónico del agua** (Sec. 16.3).
3. Las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en disolución se relacionan por la expresión: $K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ y su equivalente logarítmico: $pK_w = pH + pOH = 14$ (Sec. 16.3). Las constantes de disociación se relacionan: $K_w = K_a \cdot K_b$ (Sec. 16.7).

Fig. 16.5

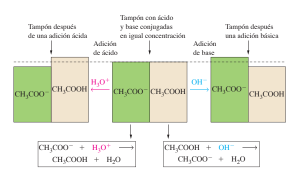


4. Los ácidos fuertes y las bases fuertes se disocian completamente en disolución acuosa para producir H_3O^+ y OH^-, respectivamente (Sec. 16.4). Los ácidos débiles y las bases débiles solo se disocian parcialmente con un **grado de disociación** relacionado con su K_a, pK_a, K_b o pK_b (Sec. 16.5).
5. Los **ácidos polipróticos** tienen más de un átomo de H ionizable. Cada etapa de ionización tiene su constante de disociación: K_{a1}, K_{a2}, …(Sec. 16.6).
6. El pH de una disolución salina depende de si sus iones reaccionan con el agua (**hidrólisis**) y se comportan como ácidos o bases. Los aniones de ácidos débiles dan lugar a disoluciones básicas, mientras que los cationes de bases débiles dan lugar a disoluciones ácidas (Sec. 16.7).
7. La composición molecular y la estructura determinan si una sustancia es ácida, neutra o básica. Los factores a considerar son: la fuerza del enlace en relación a la del H+, y la habilidad de los pares electrónicos solitarios para aceptar un protón. Muchos ácidos débiles contienen un grupo carboxílico (—COOH) y muchas bases débiles contienen nitrógeno (Sec. 16.5 y 16.8).
8. Un **ácido de Lewis** es un donante de un par de electrones; una **base de Lewis** es aceptora de un par de electrones. Por combinación de un ácido de Lewis y una base de Lewis aparece un **aducto** (Sec. 16.9).

Capítulo 17

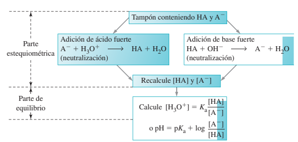
1. La disociación de un electrolito débil se inhibe añadiendo un ion igual a los producidos en la disociación; este es el **efecto del ion común** (Sec. 17.1).
2. Las disoluciones que contienen pares conjugados ácido-base débiles se llaman **tampones** (o **reguladoras**) y tienen la capacidad de mantener constante el pH, cuando se añaden pequeñas cantidades de ácidos y bases. Conceptos relacionados son: **intervalo tamponado** y **capacidad de un tampón** (Sec. 17.2).

Fig. 17.5



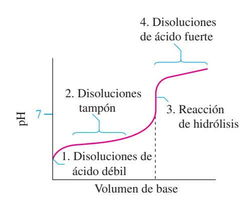
3. El pH de una disolución tampón se puede calcular con la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**: $pH = pK_a + \log$ ([base conjugada]/[ácido]) (Sec. 17.2).

Fig. 17.7



4. Los **indicadores ácido-base** son sustancias cuyo color depende del pH de la disolución. El color observado depende de la relación de concentraciones de su forma ácida (HIn) y de su forma básica (In^-). El intervalo de pH en el que cambia de color lo determina la K_a del indicador (Sec. 17.3).
5. Una **curva de valoración ácido-base** es una representación del pH frente al volumen de **reactivo valorante**. El objetivo de la valoración es alcanzar el **punto de equivalencia**, que es detectado por **el punto final** (el cambio de color del indicador) (Sec. 17.4 y 5.7).

Fig. 17.12

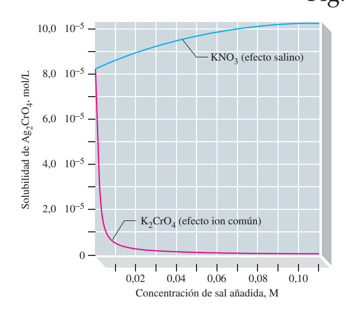


6. En los cálculos de equilibrios ácido-base, el factor esencial es identificar todas las especies de la disolución, sus concentraciones, y la estequiometría y constantes de equilibrio de las posibles reacciones (Sec. 17.6). Los ácidos polipróticos complican los cálculos por la presencia de dos o más equilibrios simultáneos (Sec. 17.5).

Capítulo 18

1. El equilibrio entre un soluto sólido iónico y sus iones en la disolución saturada se expresa mediante la **constante del producto de solubilidad**, K_{sp} (Sec. 18.1). K_{sp} está relacionada con la molaridad de un soluto en su disolución saturada (**solubilidad molar**) (Sec. 18.2).
2. El concepto de producto de solubilidad está especialmente indicado para los solutos iónicos poco solubles. En los otros casos se requiere el uso de actividades en lugar de molaridades (Sec. 18.4).
3. La solubilidad de un soluto iónico poco soluble puede modificarse por la presencia de iones comunes (**efecto del ion común**), o de otros iones distintos (**efecto salino**) (Sec. 18.3 y 18.4), o por el pH si el anión es OH− o procede de un ácido débil (Sec. 18.7).

Fig. 18.2



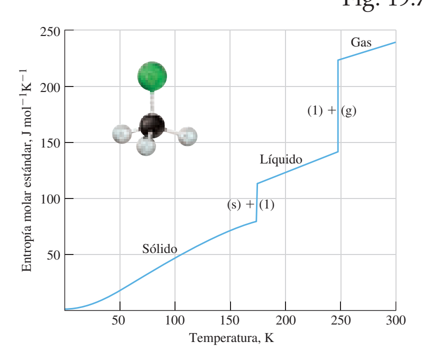
Las atracciones interiónicas, que son importantes a altas concentraciones y para iones de carga alta, conducen a la formación de **pares iónicos** y pueden afectar a los cálculos de solubilidad (Sec. 18.4).

4. El **producto iónico**, Q_{sp}, se define como el producto de las concentraciones iniciales de los iones en la disolución. Comparando Q_{sp} y K_{sp} se puede saber si habrá o no, precipitación (Sec. 18.5).
5. La **precipitación fraccionada** es un proceso basado en los distintos valores de K_{sp}, que permite precipitar una determinada especie iónica mientras las demás permanecen en disolución (Sec. 18.6).
6. La **constante de formación**, K_f, se refiere al proceso de formación de un **ion complejo** (ion poliatómico compuesto por un ion metálico unido a dos o más moléculas o iones llamados **ligandos**). La formación de iones complejos puede modificar significativamente la solubilidad de materiales que normalmente son insolubles (Sec. 18.8).
7. El **análisis cualitativo de cationes** utiliza los principios de la precipitación, los equilibrios ácido-base, las reacciones de oxidación-reducción y la formación de complejos para determinar la presencia o ausencia de cationes en un material desconocido (Sec. 18.9).

Capítulo 19

1. Un proceso es **espontáneo** si se produce sin intervención externa. Un **proceso no espontáneo** no puede producirse sin intervención externa. Un proceso espontáneo en una dirección es no espontáneo en la dirección opuesta. Los procesos espontáneos pueden ser endotérmicos o exotérmicos. (Sec. 19.1).
2. La **entropía**, S, es una función de estado y una propiedad termodinámica relacionada con la distribución de la energía del sistema en sus niveles de energía microscópicos. Para que no dependa de la trayectoria, la cantidad de calor absorbido o liberado en una **variación de entropía** ($\Delta S = q_{rev}/T$) debe producirse en un proceso reversible (Sec. 19.2).
3. Hay entropías absolutas, pero no hay energías internas y entalpías absolutas. El **tercer principio de la termodinámica** establece que la entropía de un cristal perfecto, puro, a 0 K, es cero (Sec. 19.3).
4. La variación de entropía estándar (ΔS^o) de una reacción química se puede calcular a partir de las **entropías molares estándar** (S^o) de los reactivos y productos (Sec. 19.3).

Fig. 19.7



5. El **segundo principio de la termodinámica** establece que todo proceso espontáneo produce un aumento de la entropía del universo, en otras palabras, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} > 0$ (Sec. 19.4).
6. La **energía Gibbs**, G, es una función de estado termodinámica para determinar la espontaneidad basada en un sistema aislado. La **variación de energía Gibbs,** ΔG, es igual a ΔH-$T\Delta S$ (Sec. 19.4).

Tabla 19.1

TABLA 19.1 Criterios de espontaneidad: $\Delta G - \Delta H - T\Delta S$

Caso	ΔH	ΔS	ΔG	Resultado	Ejemplo
1.	−	+	−	espontáneo a cualquier T	$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$
2.	−	−	−	espontáneo a baja T	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
			+	no espontáneo a alta T	
3.	+	+	+	no espontáneo a baja T	$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$
			−	espontáneo a alta T	
4.	+	−	+	no espontáneo a cualquier T	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$

7. La variación de energía Gibbs estándar, ΔG^o, de una reacción química se puede calcular a partir de las **energías Gibbs molares estándar de formación** ($\Delta_f G^o$) de los reactivos y productos en su estado estándar (Sec. 19.5).
8. La **constante de equilibrio termodinámico**, K, se relaciona con la variación de energía Gibbs estándar de la reacción a través de la relación: $\Delta G^o = -RT \ln K$. En condiciones no estándar, la variación de energía Gibbs se relaciona con el cociente de reacción, Q, a través de la relación: $\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$. (Sec. 19.6).
9. La **ecuación de Van't Hoff** relaciona la constante de equilibrio, K, con la temperatura y junto con los valores tabulados, permite calcular constantes de equilibrio a otra temperatura (Sec. 19.7). Como G es una función de estado, se pueden **acoplar** procesos espontáneos y no espontáneos para obtener un proceso total espontáneo (Sec. 19.8).

Capítulo 20

1. En una **célula electroquímica** (representada por un **diagrama de célula**) las semirreacciones de oxidación y de reducción ocurren en regiones separadas (**semicélulas**), cada una de ellas contiene un **electrodo**. Los electrodos se conectan con un cable y las disoluciones con un **puente salino**, que permite la migración de los iones y cierra el circuito (Sec. 20.1).

Fig. 20.3

2. En una **célula electroquímica,** la oxidación ocurre en un electrodo (**ánodo**) y la reducción ocurre en el otro electrodo (**cátodo**). Las células que producen

electricidad a partir de reacciones redox espontáneas se denominan células voltaicas o galvánicas (Sec. 20.1).

3. El **voltaje de la célula**, también llamado **potencial de la célula** o **fuerza electromotriz** (**fem**) es la diferencia de potencial entre los dos electrodos. El voltaje de la célula se designa como E_{cel} y se mide en **voltios**, V (Sec. 20.1).
4. El **potencial estándar de electrodo**, E^o, mide la tendencia a ocurrir de un proceso de reducción en comparación con el **electrodo de hidrógeno estándar**, al que se asigna el valor $E^o = 0$ V. Las condiciones estándar son actividad unidad para reactivos y productos a una determinada temperatura (Sec. 20.2).
5. El **potencial estándar de la célula,** (E^o_{cel}), se define como $E^o_{cel} = E^o(\text{cátodo}) - E^o(\text{ánodo})$ (Sec. 20.2). En condiciones no estándar, se utiliza la **ecuación de Nernst** ($E_{cel} = E^o_{cel}$- $(RT/zF) \ln Q$). Un potencial positivo de E_{cel} significa que la reacción directa es espontánea (Sec. 20.4).
6. El trabajo eléctrico obtenible de la celda se puede calcular como $w = zFE_{cel}$ donde n es el número de electrones involucrado en la reacción y F es la **constante de Faraday**. Se puede establecer la relación: $\Delta G^o = -zFE^o_{cel}$ (Sec. 20.3).
7. La constante de equilibrio, K, de la reacción de la célula se relaciona con E^o_{cel} por medio de: $E^o_{cel} = (RT/zF) \ln K$ (Sec. 20.3).

Fig. 20.8

Una aplicación importante de las células de combustible es su uso como **baterías**, dispositivos para almacenar energía química. Las baterías pueden ser **primarias** (Leclanché), secundarias (batería de plomo) o **células de combustible** en que los reactivos alimentan continuamente la batería (Sec. 20.5).

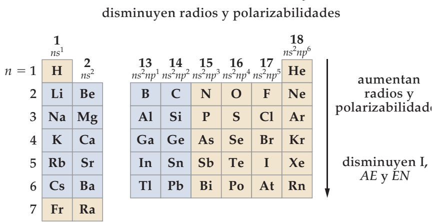
La **protección catódica** previene la corrosión mediante un **ánodo de sacrificio**. El ánodo de sacrificio se oxida preferentemente y así el daño al metal protegido es menor (Sec. 20.6).

8. En **electrolisis** se utiliza una fuente de alimentación para realizar una reacción electroquímica no espontánea. La cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la **célula electrolítica** determina la cantidad de reactivo consumido y de producto formado (Sec. 20.7).
9. La electrolisis tiene importantes aplicaciones como la **galvanoplastia** y el afino de metales (Sec. 20.8).

Capítulo 21

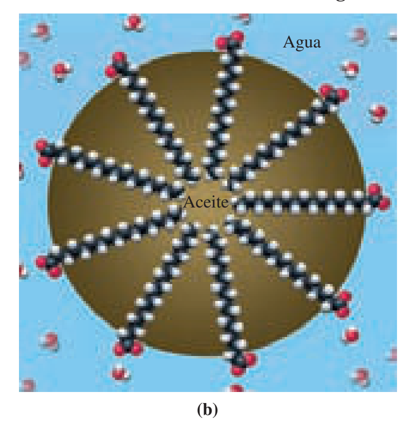
1. La química de los elementos puede explicarse en base a las variaciones de radios atómicos, energías de ionización, afinidades electrónicas, electronegatividades, polarizabilidades y **densidades de carga** de un ion (Sec. 21.1).

Fig. 21.1



2. Los **metales alcalinos** (grupo 1) tienen energías de ionización bajas y potenciales de electrodo muy negativos, siendo los metales más activos. Algunos metales alcalinos tienen propiedades similares a los metales del grupo 2 a través de **relaciones diagonales** (Sec. 21.2).
3. La mayoría de los metales alcalinos se pueden preparar por electrolisis de sus sales fundidas. El **proceso Solvay** se usa para producir Na2CO3. Las sales de metales alcalinos con aniones de largas cadenas hidrocarbonadas, se llaman **jabones** (carboxilato como grupo terminal) o detergentes (sulfato como grupo terminal) (Sec. 21.2).

Fig. 21.11b



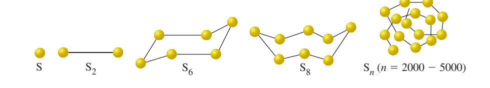
(b)

4. Los **metales alcalinotérreos** (grupo 2) son muy activos y se preparan por electrolisis de sus sales fundidas o por reducción química. Los carbonatos y la **cal viva**, la **cal apagada** y el **yeso blanco** son compuestos importantes de esta serie. Hay relaciones diagonales en las parejas (B, Si) (Li, Mg) y (Be, Al) (Sec. 21.3).
5. El grupo 13 tiene un no metal (B) y cuatro metales (Al, Ga, In, Tl). Los compuestos de boro suelen ser deficientes en electrones mientras que los metales tienden a existir en estado de oxidación +3 ó +1. El aluminio está casi exclusivamente en el estado +3, mientras que el Tl tiende a estar en el estado de oxidación +1, como consecuencia del **efecto del par inerte** (Sec. 21.4).
6. El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y puede actuar como un potente agente reductor (*véase* la **reacción de la termita**). Los haluros de Al pueden formar **dímeros** y actuar como ácidos de Lewis para formar compuestos ácido-base llamados **aductos**. El Al aparece también en forma de sales dobles llamadas **alumbres** (Sec. 21.4).
7. Las propiedades de los elementos del grupo 14 varían mucho porque el grupo contiene no metales, metaloides y metales. El carbono presenta varias formas físicas y alotrópicas (grafito, diamante, fullereno, nanotubos, **grafeno**). El **ciclo del carbono** describe el intercambio entre el CO2 atmosférico y la superficie de la Tierra (Sec. 21.5).
8. La sílice y los silicatos son mayoritarios en el mundo mineral y constituyen la cerámica y el **vidrio**. Reemplazando los hidrógenos de los **silanos** con grupos orgánicos se obtienen los **organosilanos,** que polimerizan formando **siliconas**. Las zeolitas son aluminosilicatos que actúan como tamices moleculares (Sec. 21.5).

Capítulo 22

1. Al comparar las propiedades de una serie de compuestos binarios con un elemento común se pueden observar las tendencias periódicas en el enlace. El enlace en los fluoruros cambia de iónico a red covalente y a covalente, al movernos de izquierda a derecha en la tabla periódica. El carácter ácido-base de los óxidos cambia de básico (metales lado izquierdo) a ácido (no metales, lado derecho) incluyendo óxidos anfóteros en el centro (Sec. 22.1).
2. Con la excepción del He, la única fuente de **gases nobles** (grupo 18) es la atmósfera. Los gases nobles tienen muchas aplicaciones (iluminación, refrigeración, atmósferas inertes) pero la química de este grupo es muy limitada, sólo hay fluoruros y óxidos de Xe (Sec. 22.2).
3. Los **halógenos** (grupo 17) están entre los elementos más activos formando compuestos con todos los elementos de la tabla periódica. Las reacciones redox dominan la química de los halógenos y se representan en los **diagramas de potenciales de electrodo**. Los últimos miembros del grupo forman **compuestos interhalogenados** y iones **polihalogenuro** (Sec. 22.3).
4. La familia del oxígeno (grupo 16) contiene no metales (O y S), metaloides (Se y Te) y un metal (Po). Hay importantes diferencias en las propiedades del O y del S. El azufre tiene más formas alotrópicas que ningún otro elemento y se extrae del subsuelo mediante el **proceso Frasch** (Sec. 22.4).

Fig. 22.11



5. Las propiedades de los elementos del grupo 15 varían progresivamente de no metálicas a metálicas, cuando se baja en el grupo. El nitrógeno y el fósforo tienen químicas muy diferentes pero ambos juegan un papel muy importante en el medio ambiente y en los seres vivos (Sec. 22.5).
6. El hidrógeno es el único elemento que no encaja en ningún grupo. Su configuración electrónica $1s^1$ es similar a la de los metales alcalinos, pero también se parece a la de los halógenos porque sólo le falta

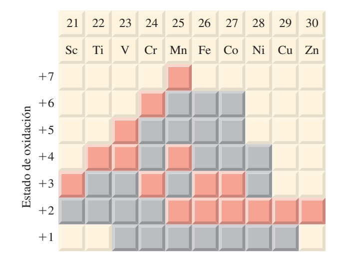
un electrón para alcanzar la configuración de gas noble. Por otra parte, la capa de valencia medio llena del hidrógeno se parece a la de los elementos del grupo 14 (Sec. 22.6).

7. El hidrógeno puede existir como H+ y como H− (**hidruros**). Es un buen agente reductor y se puede usar en reacciones de **hidrogenación**. Se obtiene por electrolisis del agua o por la **reacción del gas de agua**. La utilización del hidrógeno como fuente de energía ha acuñado el término **economía del hidrógeno** (Sec. 22.6).

Capítulo 23

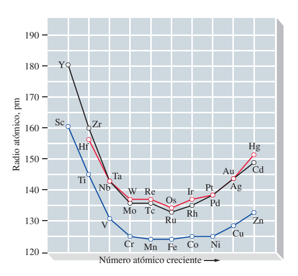
1. Los metales de transición tienden a existir en varios estados de oxidación diferentes. Forman fácilmente **iones complejos** y tienen otras propiedades como paramagnetismo y **ferromagnetismo**. Los elementos de la segunda y tercera series de transición tienen propiedades similares debido a la **contracción lantánida** (Sec. 23.1).

Fig. 23.2



2. La **metalurgia extractiva** describe la obtención de los metales a partir de sus menas. Incluye los procesos de **concentración**, **tostado**, **reducción** y **refino**. La **pirometalurgia** utiliza el tostado del mineral seguido de reducción del óxido. La **hidrometalurgia** utiliza reacciones en disolución acuosa (Sec. 23.2).
3. El **arrabio** se produce por reducción de Fe2O3 con CO en un horno alto. La conversión de arrabio a **acero** se hace con el **proceso de oxígeno básico** (Sec. 23.3).
4. La química del Sc, Ti, V, Cr y Mn se basa en reacciones redox. Los óxidos de estos metales pueden ser básicos, anfóteros o ácidos según el estado de oxidación del metal. Los dicromatos y permanganatos son buenos agentes oxidantes (Sec. 23.4).
5. Los elementos de la **tríada del hierro** (Fe, Co, Ni) tienen estados de oxidación variables, pero +2 es el más común. Como otros elementos de transición, forman compuestos con el monóxido de carbono, llamados **carbonilos** (Sec. 23.5).
6. Los **metales para acuñar** del grupo 11 (Cu, Ag, Au) son maleables, resistentes a la corrosión y conducen muy bien el calor y la electricidad (Sec. 23.6). Los metales del grupo 12 (Zn, Cd, Hg) tienen las propiedades que corresponden a una subcapa *d* completa. Las aleaciones con mercurio se llaman **amalgamas** (Sec. 23.7).
7. El comportamiento químico de la primera serie de elementos del bloque *f* (**lantánidos**) está influenciado por los similares tamaños de sus átomos e iones (*véase* **contracción lantánida**). Debido a estas similitudes, los elementos lantánidos son difíciles de separar unos de otros (Sec. 23.8).

Fig. 23.1



8. Los elementos de transición se han utilizado en cerámicas porque son superconductores a altas temperaturas, materiales con resistencia cero a la corriente eléctrica (Sec. 23.9).

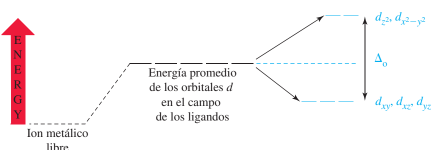
Capítulo 24

1. Un **complejo** está formado por un átomo o ion metálico unido a uno o más **ligandos** (dadores de pares de electrones). El **número de coordinación** que suele ser 4 o 6, es el número de puntos alrededor del metal donde se unen los ligandos. Un compuesto formado por uno o más complejos se llama **compuesto de coordinación** (Sec. 24.1).

Fig. 24.2

2. Los ligandos pueden donar un par de electrones (**monodentados**) o dos pares (**bidentados**) o varios (**polidentados**), procedentes de átomos diferentes del ligando (*véanse* las Tablas 24.3 y 24.4). Los complejos formados por ligandos polidentados se llaman **quelatos** (Sec. 24.2).
3. Los **isómeros estructurales** difieren en qué ligandos están unidos al metal y a través de qué átomos. Entre estos isómeros se encuentran los **isómeros de ionización**, de **coordinación** y de **enlace**. La estereoisomería depende de cómo ocupan los ligandos el espacio alrededor del metal. La **isomería geométrica** y la **isomería óptica** son tipos de estereoisomería. Los isómeros ópticos (**enantiómeros**) se dicen **quirales.** La isomería geométrica (***cis*** y ***trans***) da lugar a estructuras diferentes con propiedades diferentes (Sec. 24.4).
4. La **teoría del campo cristalino** se basa en el desdoblamiento de las energías de los orbitales *d*, del metal como resultado de la repulsión entre los electrones de los ligandos y los electrones *d* del metal. El desdoblamiento varía según sea la geometría del complejo. La diferencia de energía resultante se llama **desdoblamiento del campo cristalino**, **Δ** (Sec. 24.5).

Fig. 24.12

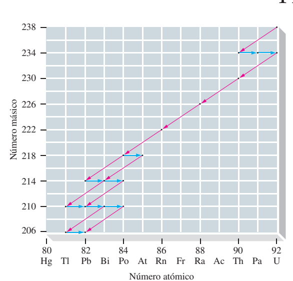


5. La magnitud de la **energía de emparejamiento** (*P*) frente al desdoblamiento del campo cristalino conduce a **complejos de alto espín** ($P < \Delta$) y **complejos de bajo espín** ($P > \Delta$). La **serie espectroquímica** ordena los ligandos según su efecto sobre la magnitud Δ*d* (Sec. 24.5).
6. Las propiedades magnéticas y el desdoblamiento del campo cristalino en un compuesto de coordinación se pueden determinar a partir del cambio de peso cuando se coloca bajo un campo magnético (Sec. 24.6).
7. Los colores de los compuestos de coordinación se deben a la absorción de luz y la promoción de los electrones *d* en el campo cristalino. El color observado depende de la longitud de onda absorbida y transmitida (*véase* **colores primarios, secundarios** y **complementarios**). (Sec. 24.7).
8. Los equilibrios de iones complejos, el efecto de **quelación** (**quelatos**) (Sec. 24.8), el comportamiento ácido-base de los iones complejos (Sec. 24.9) y la cinética de intercambio de ligandos (**lábil** o **inerte**) (Sec. 24.10) son aspectos importantes de la química de coordinación.

Capítulo 25

1. Todos los elementos pesados (Z > 83) y algunos más ligeros tienen núclidos que producen radiación ionizante de forma natural (Sec. 25.1). Los núclidos radioactivos naturales de número atómico alto constituyen la **serie de desintegraciones radioactivas** (Sec. 25.2).

Fig. 25.2

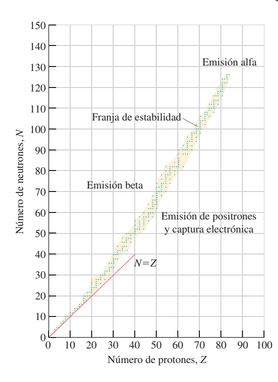


2. En las desintegraciones radiactivas se produce la emisión de **partículas alfa**, **partículas beta**, **positrones**, la **captura electrónica** y la emisión de **rayos gamma**. En las **ecuaciones nucleares**, la suma de los números másicos y la suma de los números atómicos debe ser igual en ambos lados de la ecuación (Sec. 25.1).
3. Los **elementos transuránidos** (Z > 92) y otros núcleos radiactivos se han

sintetizado bombardeando núcleos con partículas de gran energía, en un acelerador de partículas (Sec. 25.3 y 25.4).

4. Las desintegraciones radiactivas siguen una cinética de primer orden. La **vida media** y la **constante de desintegración** se utilizan entre otros usos, para determinar la edad de los materiales (Sec. 25.5).
5. Los cambios de energía en las reacciones nucleares se determinan con la relación masa-energía de Einstein, $E = mc2$. La **energía de enlace nuclear** es la energía liberada cuando los nucleones se fusionan en un solo núcleo. El **defecto de masa** es la diferencia entre la masa del núcleo y la suma de las masas de los nucleones (Sec. 25.6).
6. La estabilidad de un núclido depende de su relación neutrones a protones (*véase* la **franja de estabilidad**), de si existen los **números mágicos** de neutrones o protones, y de si los números de neutrones y protones son pares o impares. Los núclidos de fuera de la franja de estabilidad se desintegran de manera que los núclidos hijos caigan dentro de la franja (Sec. 25.7).

Fig. 25.7



7. La **fisión** es la ruptura de un núcleo en dos fragmentos más pequeños y uno o más neutrones. Las reacciones de fisión controlada son el fundamento de los reactores nucleares para producir electricidad (Sec. 25.8). En las reacciones de **fusión** los núcleos ligeros se fusionan formando otros más pesados; estas son reacciones que ocurren en las estrellas (Sec. 25.9).
8. El poder ionizante de la radiación produce efectos en los tejidos y en otros materiales. Las unidades más frecuentes para medir la radiación son el **rad** y el **rem**, y los métodos de detección incluyen identificadores con película sensible y contadores Geiger-Müller (Sec. 25.10).

Capítulo 26

1. Los **hidrocarburos** son compuestos de C e H solamente; pueden ser **saturados** (todos los enlaces simples) o **insaturados**. La presencia y la situación de los sustituyentes, tales como **grupos alquilo** o **grupos funcionales**, originan la existencia de **isómeros constitucionales**. Se pueden dibujar estructuras tridimensionales de los hidrocarburos con la **notación de rayas y cuñas** (Sec. 26.1).

Tabla. 26.1

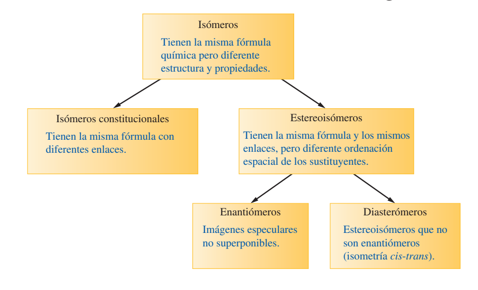
TABLA 26.1 Grupos alquilo más frecuentes

Nombre	Nombre IUPAC	Fórmula estructural
Metilo	Metilo	$—CH_3$
Etilo	Etilo	$—CH_2CH_3$
Propilo[a]	Propilo	$—CH_2CH_2CH_3$
Isopropilo	1-Metiletilo	CH_3CHCH_3 (con enlace en el CH central)
Butilo[a]	Butilo	$—CH_2CH_2CH_2CH_3$
Isobutilo	2-Metilpropilo	$—CH_2CHCH_3$ (con CH_3 sobre el CH)
sec-Butilo[b]	1-Metilpropilo	$CH_3CHCH_2CH_3$ (con enlace en el CH)
tert-Butilo[c]	1,1-Dimetiletilo	CH_3CCH_3 (con CH_3 sobre el C y enlace debajo)

[a]Anteriormente, se utilizaba el prefijo *normal* o *n*- para indicar un grupo alquilo de cadena lineal: *n*-propilo, *n*-butilo.
[b]*sec* = secundario.
[c]*tert* = terciario.

2. Los átomos de carbono en las cadenas de alcano se clasifican en **carbonos primarios, secundarios, terciarios** o **cuaternarios**, según el número de átomos de carbono unidos a ellos. Los átomos de hidrógeno se clasifican según el tipo de átomo de carbono al que está unido (Sec. 26.1).
3. Los hidrocarburos saturados (**alcanos**) con cadena lineal o ramificada se llaman **hidrocarburos alifáticos**. Estos hidrocarburos pueden adoptar distintas **conformaciones** (eclipsada, alternada, **anti**, **gauche**) con diferentes energías potenciales. La energía potencial puede variar con las interacciones estéricas de los grupos. La **energía de torsión** es la diferencia de energía entre las conformaciones eclipsada y alternada del etano (Sec. 26.2).
4. Los hidrocarburos con estructura de anillo se llaman **alicíclicos.** Los cicloalcanos de menos de 6 átomos de carbono tienen tensiones en el anillo. Los cicloalcanos con dos sustituyentes presentan **isomería *cis-trans*** que es una forma de **estereoisomería** (Sec. 26.3).
5. Un carbono **asimétrico** (**estereocentro**) es un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes. Una molécula con estereocentro se dice que es **quiral**, es decir, no puede superponerse con su imagen especular, y es ópticamente activa. Las moléculas con estereocentros se nombran con el **sistema *R*,*S***. Las dos moléculas con configuraciones R y S, se llaman **enantiómeros**. Los estereoisómeros que no son enantiómeros se llaman **diasterómeros**, mientras que las moléculas sin estereocentros son **aquirales** (Sec. 26.4).

Fig. 26.14



6. Los hidrocarburos con uno o más enlaces dobles se llaman **alquenos** u **olefinas**, y los que tienen uno o más triples enlaces se llaman **alquinos**. La posición de los dobles o triples enlaces da lugar a isómeros constitucionales. Los alquenos pueden tener isomería cis-trans. Los alquenos muy sustituidos se nombran con el **sistema *E*, *Z*** (Sec. 26.5).
7. Los hidrocarburos no saturados con estructura de anillo se denominan aromáticos, si cumplen ciertas condiciones. El ejemplo más conocido es el benceno, C_6H_6. La posición relativa de dos sustituyentes en el benceno se indica con números o usando los prefijos: **orto-** (**o-**), **meta-** (**m-**) o **para-** (**p-**). Un grupo **fenilo** es un benceno sin uno de los H, mientras que un grupo **bencilo** es un grupo metilo con un H remplazado por un grupo fenilo (Sec. 26.6).
8. Los compuestos orgánicos se clasifican según sus **grupos funcionales** (Sec. 26.7):
   a) los **alcoholes** (alifáticos) y **fenoles** (aromáticos) contienen el grupo —OH (**hidroxilo**). Se clasifican en primarios, secundarios o terciarios. Los dioles y los polioles son moléculas con dos o más grupos hidroxilo, respectivamente.
   b) los **éteres** contienen el grupo R—O—R y son poco reactivos.
   c) las **cetonas** tienen dos carbonos unidos a un **grupo carbonilo** y los **aldehídos** tienen un carbono y un hidrógeno unidos al carbono carbonilo.
   d) los **ácidos carboxílicos** tienen la fórmula general RCOOH y contienen un **grupo carboxilo** (—COOH), una combinación de carbonilo e hidroxilo.
   e) los **ésteres** tienen la fórmula general RCOOR y se forman cuando el grupo hidroxilo de un carboxilo se sustituye por un grupo alcoxilo (—OR).
   f) las **amidas** tienen la fórmula general RCONH2. Se clasifican en primarias, secundarias o terciarias según el número de átomos de H reemplazados por grupos alquilo.
   g) las **aminas** son derivados del amoníaco, NH_3, y se clasifican en primarias, secundarias o terciarias según el número de átomos de H reemplazados por grupos alquilo. Actúan como bases débiles.
9. Los compuestos cíclicos con uno o más átomos del anillo distintos del carbono se llaman **heterociclos**. Los heteroátomos más comunes son N, O y S (Sec. 26.7).
10. El **grado de insaturación** es igual al número total de enlaces y estructuras cíclicas en una molécula, y sirve para determinar posibles estructuras moleculares. La presencia de átomos de halógeno, oxígeno o nitrógeno influye en el cómputo de átomos de H de diferente manera (Sec. 26.8).

Capítulo 27

1. Las reacciones orgánicas pueden ser de distintos tipos, como: **sustitución**,

eliminación, **adición** y **trasposición** (Sec. 27.1).

2. Un **nucleófilo** es un reactivo con un par de electrones, que busca centros de carga positiva para reaccionar con ellos. La **nucleofilia** de un dador de par electrónico, depende de su carga, electronegatividad, tamaño, impedimento estérico y del disolvente (Sec. 27.2).
3. Una **reacción de sustitución nucleófila** consiste en un ataque nucleófilo a un carbono **electrófilo** del sustrato obteniéndose un producto y un **grupo saliente**. Hay dos mecanismos de sustitución nucleófila: $\mathbf{S_N1}$ y $\mathbf{S_N2}$ (Sec. 27.2).
4. El mecanismo S_N1 es un proceso en dos etapas: la formación de un carbocatión seguida del ataque nucleófilo del carbocatión. Estas reacciones son más rápidas para los sustratos terciarios y nucleófilos débiles en **disolventes polares próticos**. No se producen para metilos y sustratos primarios (Sec. 27.2).
5. El mecanismo S_N2 es un proceso bimolecular en el que el nucleófilo ataca el carbono electrófilo por detrás, produciendo una inversión de configuración si el carbono es quiral. Se produce más rápidamente si se trata de metilos y sustratos primarios y nucleófilos fuertes en **disolventes apróticos** polares (Sec. 27.2).
6. Las reacciones de eliminación se clasifican en **E1** y **E2**. La reacción E1 es un proceso en dos etapas con formación de un carbocatión, mientras que la E2 es bimolecular y concertada. Las reacciones de eliminación compiten con la sustitución nucleofílica porque E1 y S_N1 siempre aparecen juntas. Las bases débiles favorecen las reacciones de sustitución, mientras que las bases fuertes favorecen las reacciones E2 (Sec. 27.3).
7. Los alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, pueden dar lugar a reacciones de sustitución o eliminación. Cuando un alcohol actúa como sustrato, el grupo alcohol puede reemplazarse por otro grupo (sustitución) o eliminarse para dar un alqueno y agua (eliminación, **reacción de deshidratación**) (Sec. 27.4).
8. La adición de dos sustituyentes a un átomo de carbono en un doble enlace es una reacción característica de los alquenos. El mecanismo incluye la transferencia de densidad electrónica del enlace del alqueno a un átomo electrófilo. Se pueden añadir distintos sustituyentes, como: hidrógeno (hidrogenación), haluros de hidrógeno (HX), agua (hidratación), y halógenos (halogenación). En las reacciones de halogenación se forma un **ion halonio puenteado**, seguido del producto que es un **dihaluro vecinal** (Sec. 27.5).
9. El benceno y sus derivados pueden tener **reacciones de sustitución electrófila**, donde se reemplaza uno de los átomos de H por otro átomo o grupo. Es un mecanismo en dos etapas, donde hay un ataque electrófilo al carbono para formar un carbocatión (**ion arenio**) seguido de la pérdida de un protón que pasa a una base, como ocurre en las reacciones de nitración y de halogenación (Sec. 27.6).
10. Los alcanos y otros hidrocarburos con oxígeno dan reacciones de combustión para formar CO_2 y H_2O. También dan reacciones de sustitución con halógenos vía un mecanismo en cadena que consta de etapas de iniciación, propagación y terminación. El átomo de H que es sustituido sigue la regla de selectividad: 3º > 2º > 1º > metilo (Sec. 27.7).
11. Una **reacción de polimerización por etapas** (polimerización por condensación) consiste en la unión de monómeros para formar polímeros de masa molecular moderada. La **reacción de polimerización en cadena** es un proceso en tres etapas: iniciación, propagación y terminación, para producir polímeros de masa molecular elevada (Sec. 27.8).
12. Se pueden obtener compuestos orgánicos más complejos y más grandes, a partir de una secuencia de reacciones con distintos mecanismos. La retrosíntesis significa trabajar hacia atrás, desde un producto deseado hasta los materiales de partida (Sec. 27.8).

Capítulo 28

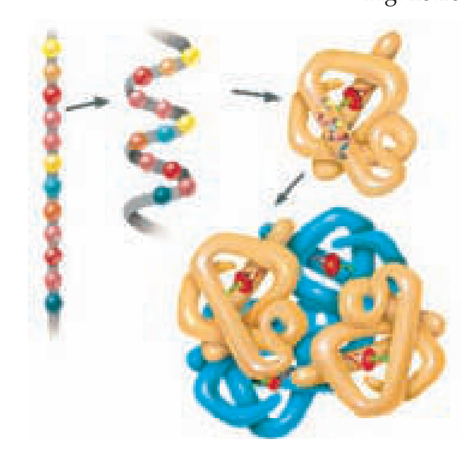
1. Las **células** son las unidades estructurales fundamentales de los seres vivos, y contienen lípidos, hidratos de carbono, proteínas y ácidos nucleicos (Sec. 28.1).
2. Las **lípidos** se clasifican según sus propiedades físicas más que por su estructura. Los **triglicéridos** (un tipo de lípidos) son ésteres de la glicerina con ácidos monocarboxílicos de cadena larga, que pueden ser saturados (**grasas**) o contener insaturaciones (**aceites**). La **saponificación** produce la sal de un ácido graso también llamada **jabón** (Sec. 28.2).
3. Las **proyecciones de Fischer** son fórmulas que se usan para describir los hidratos de carbono, polihidroxialdehídos y cetonas. Los **monosacáridos**, la estructura más simple de hidrato de carbono, se combinan para formar **oligosacáridos** y **polisacáridos** como el almidón, el glucógeno y la celulosa. Los monosacáridos y los oligosacáridos se llaman **azúcares** (Sec. 28.3).

Fig. 28.7

α-D-(+)-Glucosa   β-D-(+)-Glucosa

4. Los hidratos de carbono tienen átomos de carbono quirales. Un isómero hace rotar la luz polarizada hacia la izquierda (***l*, (–), levorrotatorio**) mientras que el otro enantiómero rota la luz polarizada hacia la derecha (***d***, (+), **dextrorrotatorio**). Las combinaciones equimoleculares de enantiómeros se llaman **mezclas racémicas**. Los hidratos de carbono con múltiples centros quirales se llaman **diasteroisómeros**, isómeros ópticos que no son imágenes especulares unos de otros (Sec. 28.3).
5. Las **proteínas** son **aminoácidos** (cada uno con su punto isoeléctrico característico) unidos por un **enlace peptídico** para formar una cadena **polipéptida**. Una proteína puede describirse según su **estructura primaria, secundaria, terciaria** y **cuaternaria**. La **desnaturalización** es la pérdida de la actividad biológica por ruptura de su estructura terciaria (Sec. 28.4).

Fig. 28.16



6. Parte del **metabolismo** consiste en romper los lípidos, hidratos de carbono y proteínas en unidades más simples. Las **enzimas** son proteínas que catalizan las reacciones metabólicas. La energía liberada en los procesos **catabólicos** se utiliza para convertir **ADP** en **ATP** (Sec. 28.5).
7. Los **ácidos nucleicos** contienen el azúcar pentosa, las bases purina y pirimidina y grupos fosfato. Hay dos clases de ácidos nucleicos: **ácido ribonucleico** (**ARN**) y **ácido desoxirribonucleico** (**ADN**) (Sec. 28.6).

Fig. 28.26(a)

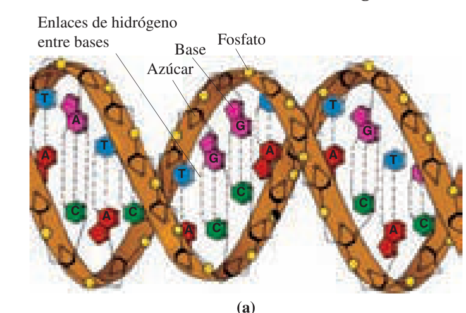


Tabla periódica de los elementos†

Período	1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1	1 **H** 1,00794																	2 **He** 4,00260
2	3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,01218											5 **B** 10,811	6 **C** 12,0107	7 **N** 14,0067	8 **O** 15,9994	9 **F** 18,9984	10 **Ne** 20,1797
3	11 **Na** 22,9898	12 **Mg** 24,3050											13 **Al** 26,9815	14 **Si** 28,0855	15 **P** 30,9738	16 **S** 32,065	17 **Cl** 35,453	18 **Ar** 39,948
4	19 **K** 39,0983	20 **Ca** 40,078	21 **Sc** 44,9559	22 **Ti** 47,867	23 **V** 50,9415	24 **Cr** 51,9961	25 **Mn** 54,9380	26 **Fe** 55,845	27 **Co** 58,9332	28 **Ni** 58,6934	29 **Cu** 63,546	30 **Zn** 65,409	31 **Ga** 69,723	32 **Ge** 72,64	33 **As** 74,9216	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,904	36 **Kr** 83,798
5	37 **Rb** 85,4678	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,9059	40 **Zr** 91,224	41 **Nb** 92,9064	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,07	45 **Rh** 102,906	46 **Pd** 106,42	47 **Ag** 107,868	48 **Cd** 112,411	49 **In** 114,818	50 **Sn** 118,710	51 **Sb** 121,760	52 **Te** 127,60	53 **I** 126,904	54 **Xe** 131,293
6	55 **Cs** 132,905	56 **Ba** 137,327	57–71 **La–Lu**	72 **Hf** 178,49	73 **Ta** 180,948	74 **W** 183,84	75 **Re** 186,207	76 **Os** 190,23	77 **Ir** 192,217	78 **Pt** 195,084	79 **Au** 196,967	80 **Hg** 200,59	81 **Tl** 204,383	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 208,980	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
7	87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89–103 **Ac–Lr**	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (266)	107 **Bh** (264)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (268)	110 **Ds** (271)	111 **Rg** (272)							

Lantánidos*	57 **La** 138,905	58 **Ce** 140,116	59 **Pr** 140,908	60 **Nd** 144,242	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,36	63 **Eu** 151,964	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,925	66 **Dy** 162,500	67 **Ho** 164,930	68 **Er** 167,259	69 **Tm** 168,934	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
Actínidos†	89 **Ac** (227)	90 **Th** 232,038	91 **Pa** 231,036	92 **U** 238,029	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

Masas atómicas relativas con respecto al carbono-12. En algunos elementos radioactivos, los números que aparecen entre paréntesis corresponden a los números másicos de los isótopos más estables. La numeración de los grupos se explica en la página 52. Los metales aparecen en color ▭, los no metales en ▭, los metaloides en ▭ y los gases nobles en ▭.

†Según la resolución de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) del 22 de junio de 2007.
Se ha verificado el descubrimiento del elemento 112 pero aún no se le ha nombrado.
Se ha publicado la existencia de algunos elementos con número atómico superior al 112, pero aún no han sido confirmados.

Los elementos

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica relativa
Actinio	Ac	89	227,028
Aluminio	Al	13	26,9815
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121,757
Argón	Ar	18	39,948
Arsénico	As	33	74,9216
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32,066
Bario	Ba	56	137,327
Berilio	Be	4	9,01218
Berquelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208,980
Bohrio	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,904
Cadmio	Cd	48	112,411
Calcio	Ca	20	40,078
Californio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,011
Cerio	Ce	58	140,115
Cesio	Cs	55	132,905
Cinc, zinc	Zn	30	65,39
Circonio, zirconio	Zr	40	91,224
Cloro	Cl	17	35,4527
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,546
Criptón, kriptón	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	51,9961
Curio	Cm	96	(247)
Disprosio	Dy	66	162,50
Dubnio	Db	105	(262)
Einstenio	Es	99	(252)
Erbio	Er	68	167,26
Escandio	Sc	21	44,9559
Estaño	Sn	50	118,710
Estroncio	Sr	38	87,62
Europio	Eu	63	151,965
Fermio	Fm	100	(257)
Fósforo	P	15	30,9738
Flúor	F	9	18,9984
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157,25
Galio	Ga	31	69,723
Germanio	Ge	32	72,61
Hafnio	Hf	72	178,49
Hassio	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4,00260
Hidrógeno	H	1	1,00794
Hierro	Fe	26	55,847
Holmio	Ho	67	164,930
Indio	In	49	114,818
Iridio	Ir	77	192,22
Iterbio	Yb	70	173,04
Itrio	Y	39	88,9059
Lantano	La	57	138,906
Laurencio	Lr	103	(260)
Litio	Li	3	6,941
Lutecio	Lu	71	174,967
Magnesio	Mg	12	24,3050
Manganeso	Mn	25	54,9381
Meitnerio	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(258)
Mercurio	Hg	80	200,59
Molibdeno	Mo	42	95,94
Neodimio	Nd	60	144,24
Neón	Ne	10	20,1797
Neptunio	Np	93	237,048
Niobio	Nb	41	92,9064
Níquel	Ni	28	58,693
Nitrógeno	N	7	14,0067
Nobelio	No	102	(259)
Oro	Au	79	196,967
Osmio	Os	76	190,23
Oxígeno	O	8	15,9994
Paladio	Pd	46	106,42
Plata	Ag	47	107,868
Platino	Pt	78	195,08
Plomo	Pb	82	207,2
Plutonio	Pu	94	(244)
Polonio	Po	84	(209)
Potasio	K	19	39,0983
Praseodimio	Pr	59	140,908
Promecio	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231,036
Radio	Ra	88	226,025
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186,207
Rodio	Rh	45	102,906
Rubidio	Rb	37	85,4678
Rutenio	Ru	44	101,07
Rutherfordio	Rf	104	(261)
Samario	Sm	62	150,36
Seaborgio	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,0855
Sodio	Na	11	22,9898
Talio	Tl	81	204,383
Tántalo	Ta	73	180,948
Tecnecio	Tc	43	(98)
Telurio	Te	52	127,60
Terbio	Tb	65	158,925
Titanio	Ti	22	47,88
Torio	Th	90	232,038
Tulio	Tm	69	168,934
Tungsteno	W	74	183,84
Uranio	U	92	238,029
Vanadio	V	23	50,9415
Xenón	Xe	54	131,29
Yodo, iodo	I	53	126,904

Las masas atómicas en esta tabla son relativas al carbono-12 y son los valores recomendados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (22 junio 2007). En algunos elementos radioactivos los números entre paréntesis son los números másicos del isotopo más estable.

Constantes físicas*

Aceleración de la gravedad	g	9,80665 m s^{-2}
Velocidad de la luz (en vacío)	c	2,99792458 $\times 10^{8}$ m s^{-1}
Constante de los gases	R	0,0820574 atm L mol^{-1} K^{-1}
		0,08314472 bar L mol^{-1} K^{-1}
		8,314472 J mol^{-1} K^{-1}
Carga del electrón	e^{-}	$-1{,}602176462 \times 10^{-19}$ C
Masa del electrón en reposo	m_e	9,10938188 $\times 10^{-31}$ kg
Constante de Planck	h	6,62606876 $\times 10^{-34}$ J s
Constante de Faraday	F	9,64853415 $\times 10^{4}$ C mol^{-1}
Constante de Avogadro	N_A	6,02214199 $\times 10^{23}$ mol^{-1}

* Committee on Data for Science and Technology (CODATA) Recommended Values of the Fundamental Physics Constants: 2006 (http://physics.nist.gov/constants)

Factores de conversión

Longitud

1 metro (m) = 39,37007874 pulgadas (in)

1 in = 2,54 centímetros (cm) (exacto)

Masa

1 kilogramo (kg) = 2,2046226 libras (lb)

1 lb = 453,59237 gramos (g)

Volumen

1 litro (L) = 1000 mL = 1000 cm^{3} (exacto)

1 L = 1,056688 cuarto de galón (qt)

1 galón (gal) = 3,785412 L

Presión

1 atmósfera (atm) = 101,325 kilopascales (kPa) (exacto)
= 1,01325 bar (exacto)
= 760 Torr (exacto)

1 Torr ≈ 1 milímetro de mercurio (mmHg)

Energía

1 julio (J) = 1 N m = 1 kg m^{2} s^{-2}

1 caloría (cal) = 4,184 J (exacto)

1 kPa L = 1 J

1 bar L = 100 J

1 atm L = 101,325 J (exacto)

1 electronvoltio (eV) = 1,602176462 $\times 10^{-19}$ J

1 eV/átomo = 96,485 kJ mol^{-1}

1 kilowatio hora (kWh) = 3600 kJ (exacto)

Equivalencia masa-energía:

1 unidad de masa atómica unificada (u)
= 1,66053873 $\times 10^{-27}$ kg
= 931,4866 MeV

Fuerza

1 newton (N) = 1 kg m s^{-2}

Fórmulas geométricas

Perímetro de un rectángulo = $2l + 2w$

Longitud de la circunferencia = $2\pi r$

Área de un rectángulo = $l \times w$

Área de un triángulo = $\frac{1}{2}$ (base × altura)

Área de un círculo = πr^2

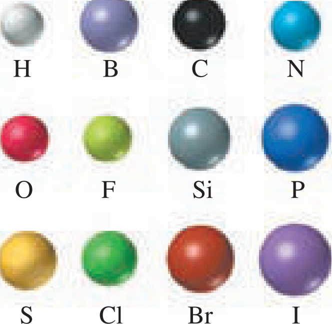
Área de una esfera = $4\pi r^2$

Volumen de un paralelepípedo = $l \times w \times h$

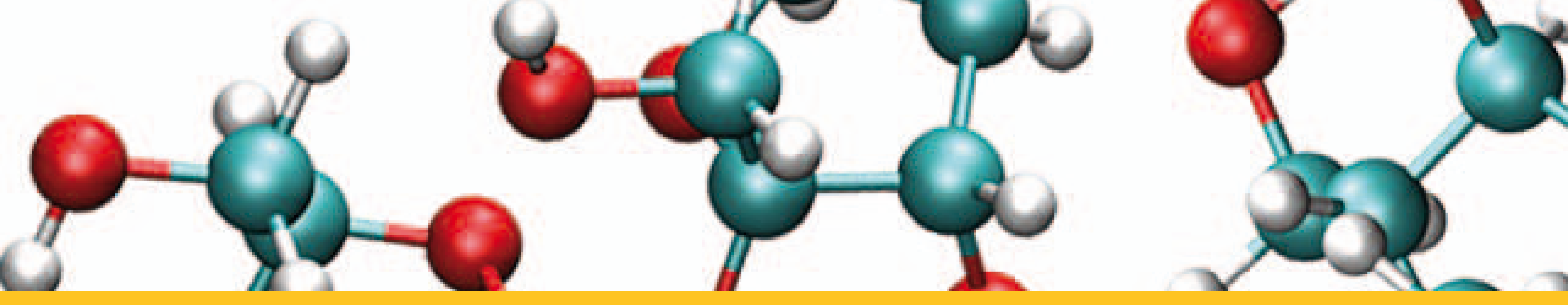
Volumen de una esfera = $\frac{4}{3}\pi r^3$

Volumen de un cilindro o prisma = (área de la base) × altura $\pi \approx 3{,}14159$

Localización de datos y otras informaciones importantes



Código de colores para los modelos moleculares



Química General, Décima edición, es un texto dirigido a cursos de Química de primer año de Universidad, presentando cada tema con una exposición clara y bien argumentada y un tratamiento preciso y detallado.

Las innovaciones y características más relevantes de la obra son, entre otras, los «Problemas de Seminario», los «Ejercicios Prácticos» que acompañan a los ejemplos insertados en cada capítulo, los «Apartados de Atención» y las notas al margen «Recuerde que».

Cada ejemplar de este excelente libro viene acompañado con un código de acceso al sitio web **www.masteringchemistry.com** que ofrece una enseñanza individualizada, mejora el aprendizaje y permite a los profesores obtener análisis del rendimiento de los estudiantes.

Prentice Hall
es un sello editorial de

www.pearsoneducacion.com